

THÈSES

présentées

à la FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir le grade de Docteur en Pharmacie (Doctorat d'État)

par

Pierre BESSOT

Pharmacien

Assistant des Travaux Pratiques de Microbiologie

Ex-Interne des Hôpitaux de Nancy

Lauréat de la Faculté

Diplômé d'Études Spéciales de Sérologie

Diplômé d'Études Supérieures de Chimie Biologique

Diplômé d'Études Supérieures de Microbiologie

né à Épinal, le 31 Mai 1938

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'UN ÉCHANGEUR D'ION NATUREL : L'ACIDE HUMIQUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 24 Juin 1965 devant la Commission d'Examen

Président : M. le Professeur BLOCH

Juges : M. le Doyen KAYSER

M. MARTIN, Maître de Conférences

DACTYLO-SORBONNE

8, Rue Casimir-Delavigne
PARIS-VI

1969

THÈSES

présentées

à la FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir le grade de Docteur en Pharmacie (Doctorat d'État)

par

Pierre BESSOT

Pharmacien

Assistant des Travaux Pratiques de Microbiologie

Ex-Interne des Hôpitaux de Nancy

Lauréat de la Faculté

Diplômé d'Études Spéciales de Sérologie

Diplômé d'Études Supérieures de Chimie Biologique

Diplômé d'Études Supérieures de Microbiologie

né à Épinal, le 31 Mai 1938

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'UN ÉCHANGEUR D'ION NATUREL : L'ACIDE HUMIQUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 24 Juin 1965 devant la Commission d'Examen

Président : M. le Professeur BLOCH

Juges : M. le Doyen KAYSER

M. MARTIN, Maître de Conférences

DACTYLO-SORBONNE

8, Rue Casimir-Delavigne
PARIS-VI*

1969



FACULTE DE PHARMACIE
UNIVERSITE DE NANCY

ADMINISTRATION

DOYEN

Professeur : A. BERNANOSE

ASSESSEUR

Professeur : A. MEUNIER

SECRETAIRE PRINCIPAL

B. SEUROT

Personnel enseignant

Professeurs

M.	MEUNIER A.	Pharmacie galénique
Melle	FRANCOIS M.Th.	Matière médicale
MM.	KAYSER F.	Chimie
	FRANQUET R.	Botanique
	MARCHAL J.G.	Microbiologie
	STEIMETZ E.	Sciences naturelles
	BLOCH J.M.	Toxicologie
	SOLEIL J.	Pharmacie chimique
	BERNANOSE A.	Physique
Melle	BESSION S.	Pharmacodynamie

Professeur sans chaire

M.	BENE R.	Microbiologie
----	---------	---------------

Maîtres de conférences agrégés

MM.	MIRJOLET M.	Chimie analytique
	PIERFITTE M.	Chimie biologique
	PELT J.M.	Matière médicale
	MARTIN J.A.	Chimie minérale

Chargés de cours complémentaires

M.	MEUNIER A.	Hydrologie - Notions de législation pharmaceutique et d'orientation professionnelle
Melle	FRANCOIS M.Th.	Hygiène
MM.	KAYSER F.	Biochimie technique
	FRANQUET R.	Cryptogamie
	MARCHAL J.G.	Parasitologie
	STEIMETZ E.	Mycologie-Minéralogie
	BLOCH J.M.	Chimie minérale
	SOLEIL J.	Chimie organique
	BERNANOSE A.	Optique et Acoustique - Physique biologique

Melle	BESSON S.	Application thérapeutique de la pharmacodynamie
MM.	BENE R.	Zoologie biologie
	LAGARDE P.	Déontologie et législation pharmaceutique
	(Faculté de Droit)	
	PIERFITTE M.	C.E.S. Chimie biologique
	PELT J.M.	Botanique générale
	BOYER P.	Notions de mathématiques appliquées aux sciences expérimentales - Physique
	ANZIANI P.	Caractères analytiques des sels
	LOPPINET V.	Notions de chimie organique
Mme	BELLOT G.	C.E.S. Pharmacotechnie chimique
M.	DIXNEUF P.	Travaux dirigés de mathématiques

Chefs de travaux

M.	ANZIANI P.	Chimie analytique qualitative
Mme	LASSEUR A.	Microbiologie-Parasitologie
Melle	GIRARD Th.	Zoologie-Biologie
MM.	SIEST G. (délégué)	Chimie biologique
	AIMOND P. "	Chimie analytique quantitative
	LOPPINET V. "	Sciences pharmaceutiques
	HAYON J.C. "	Micrographie
Mme	BELLOT G. "	C.E.S. Pharmacotechnie chimique
Melle	ROOS F. "	Pharmacodynamie
M.	SCHWARTZBROD L. (dél.)	Physique

Doyens honoraires : M. RICHARD, Recteur de l'Académie de MONTPELLIER

M. KAYSER , Professeur à la Faculté de Pharmacie de NANCY

Professeur honoraire : M. CORDEBARD

A la Mémoire de ma Mère,

trop tôt disparue et qui avait su au long d'une vie laborieuse nous soutenir de sa tendresse infinie et nous guider au fil des années, je dédie ce modeste travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555810_0015

A mon Epouse,

A tous mes Parents,

A tous mes Amis,

en témoignage de ma plus profonde affection.

A Notre Maître et Président de Thèse,

M. le Professeur BLOCH
en faible témoignage de notre reconnaissance
et de notre respectueux attachement.

A nos Juges,

M. le Doyen KAYSER

M. MARTIN Maître de Conférences

Respectueux hommages.

A tous nos Maîtres de la Faculté de Pharmacie et
de l'Hôpital Fournier-Maringer,

l'assurance de toute notre gratitude.

AVANT-PROPOS

-:-

Avant de commencer l'exposé de nos recherches, il nous est particulièrement agréable de remercier ici tous ceux qui en ont permis la réalisation.

Lorsque nous sommes entrés, il y a quatre ans au Laboratoire de TOXICOLOGIE, Monsieur le Professeur BLOCH dont nous n'avions cessé d'admirer l'enseignement tout au cours de notre scolarité, nous proposait d'étudier les différents groupements fonctionnels de l'acide humique.

Au cours de ces quatre années passées dans son Laboratoire, Monsieur le Professeur BLOCH n'a cessé de nous prodiguer ses directives, ses conseils bienveillants, son aide toujours efficace, dépensant sans compter son temps et ses efforts avec l'amabilité que nous lui connaissons tous.

Qu'il veuille bien trouver ici le modeste témoignage de notre reconnaissance infinie et de notre respectueux attachement.

Nous remercions Monsieur le Doyen KAYSER, Professeur de Chimie qui a bien voulu nous faire l'honneur de juger notre travail. Il nous a toujours réservé un accueil bienveillant et ses conseils nous ont toujours été une aide très appréciée.

A Monsieur MARTIN, Maître de Conférence de Chimie Minérale, qui nous a prodigué son enseignement et ses conseils et

qui a bien voulu faire partie de notre Jury de Thèse, nous adressons nos bien vifs remerciements avec l'assurance de nos sentiments respectueux.

Nous ne saurions oublier tous nos Maîtres de la Faculté de Pharmacie et de l'Hôpital Fournier-Maringer qui n'ont cessé durant nos études et nos années d'Internat, de nous dispenser leur enseignement et leurs conseils.

Nous ne saurions trop remercier notre Epouse qui durant ces quatre années, fut une collaboratrice plus que dévouée, nous aidant de ses travaux et nous réconfortant de sa présence.

Nous remercions aussi très vivement le Commissariat à l'Energie Atomique et plus particulièrement Monsieur BRANCHE pour ses conseils, ses encouragements et l'aide puissante qu'ils nous ont fournis au cours de notre travail.

Nous remercions également le Frère MARTIN et l'Institution St-Joseph qui ont bien voulu nous prêter leur concours pour l'élaboration finale de ce travail.

Nous voulons enfin remercier tous nos camarades du Laboratoire de Toxicologie dont l'amitié et l'aide ont contribué à nous faire conserver un souvenir bien vivant des années passées à élaborer cette Thèse.

TABLE DES MATIERES

-:-

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	13
PREMIERE PARTIE - Obtention et caractères des acides humiques ayant servi à nos recherches ..	16
CHAPITRE I - Les acides humiques	17
CHAPITRE II - Matières premières utilisées. Méthode d'extraction de nos acides humiques	23
A - Matières premières utilisées	23
B - Extraction et description des acides humiques employés dans notre travail	26
1°- à partir de la tourbe du Beillard	26
2°- à partir de la tourbe de la Vanne	27
CHAPITRE III - Propriétés de nos acides humiques	29
a - Propriétés physiques	29
b - Propriétés chimiques	29
c - Comportement thermique	30
d - Analyse élémentaire	32
e - Capacité d'échange des cations	33
f - Préparation de divers humates alcalins solubles	36
g - Humates alcalins insolubles. Action du méthanal sur l'acide humique	37 42
h - Préparation d'humates de métaux plurivalents	44
i - Fixation des anions	45
DEUXIEME PARTIE - Recherche et dosage des fonctions actives dans l'échange ionique ..	47

	<u>Pages</u>
CHAPITRE I - Méthodes utilisées dans notre travail	48
+ Méthodes chimiques	48
A - Méthylation des acides humiques. Détermination de l'indice de méthoxyle	49
a) But de la méthylation	49
b) Principe et technique de la méthylation	50
c) Détermination de l'indice de méthoxyle	51
1°- Méthode indiquée dans la Pharmacopée Française	51
2°- Méthode de ZEISEL modifiée par VIEBÖCK et BRECHER	53
B - Dosage des fonctions -COOH et -OH par la méthode de FUJII	59
C - Dosage des seuls groupes -OH par la méthode de ROBINSON et coll.	61
D - Dosage des fonctions -COOH seules	66
a) Titrage de l'acidité carboxylique	66
b) Essai de décarboxylation	67
1°- Essai de décarboxylation en présence d'HCℓ	68
2°- Essai de décarboxylation en présence de periodates alcalins ou de tétracétate de plomb	69
+ Méthodes physico-chimiques	71
A - Dosages potentiométriques	72
a) Principe	72
b) Réactifs	74
c) Mode opératoire et appareillage	76
1°- Potentiométrie en milieu aqueux	76
2°- Potentiométrie en milieu non aqueux	77
- Titrage direct de l'acide humique	77
- Essai de dosage par retour	77
- Essai avec immersion d'une électrode dans la liqueur titrante	78
B - Dosages conductimétriques	81
a) Principe	81
b) Appareillage	82
c) Mode opératoire	82

	<u>Pages</u>
CHAPITRE II - Résultats obtenus	85
+ Méthodes chimiques	85
A - Etude des fonctions de l'acide humique intervenant dans la fixation cationique grâce à la détermination de l'indice de méthoxyle	86
1°- Acide humique non formolé	86
2°- Acide humique formolé	91
B - Etude des propriétés adsorbantes de l'acide humique méthylé et saponifié : Fixation de l'ion uranyle.	93
C - Etude des fonctions -OH et -COOH de l'acide humique par la méthode de FUJII	95
D - Dosage des seules fonctions -OH par le chlorure de 3-5 dinitrobenzoyle (Méthode de ROBINSON et coll.)	96
E - Etude des seules fonctions -COOH	98
a) Titrage direct de l'acidité carboxylique	98
b) Etude de la capacité d'échange cationique après décarboxylation de l'acide humique	98
1°- Décarboxylation par chauffage en présence d'HCl	98
2°- Action des periodates à 130°C	99
3°- Action du tétracétate de plomb à 130°C	99
4°- Action du tétracétate de plomb à l'autoclave	100
+ Méthodes physico-chimiques	103
A - Dosages potentiométriques	103
a - Potentiométrie en milieu aqueux	103
b - Potentiométrie en milieu non aqueux	103
1° - Dosages directs	103
2° - Dosages par retour	103
3° - Essais de dosages potentiométriques en milieu non aqueux avec électrodes plongeant dans le réactif titrant	104

	<u>Pages</u>
B - Dosages conductimétriques	106
a - Essais préliminaires avec l'appareil "PHILIPS"	106
b - Résultats obtenus avec le conductimètre "TACUSSEL"	109
1°- Acide humique initial	109
2°- Acide humique formolé	121
3°- Acides humiques méthylés	121
4°- Conclusion	122
 TROISIEME PARTIE - Etude de la masse moléculaire de nos acides humiques	125
1°- Introduction	126
2°- Etude théorique de la détermination des masses moléculaires par viscosimétrie	127
3°- Appareillage utilisé. Mesures	130
4°- Orientation des recherches. Produits utilisés	133
5°- Expression des résultats	134
6°- Résultats obtenus	134
a - Allongement des particules	136
b - Masse moléculaire	136
c - Dimension des particules	141
 DISCUSSION GENERALE	145
 CONCLUSIONS GENERALES	149
 BIBLIOGRAPHIE	155

INTRODUCTION

-:-

Depuis quelques années, et en particulier en France sous l'impulsion du Commissariat à l'Energie Atomique, a été entreprise l'étude de la migration et de la fixation de certains ions dans les différentes couches du sol, au contact des minéraux ou des substances organiques.

En 1960, CHERVET et COULOMB (9), montraient à propos d'une observation faite sur un site uranifère révélé par sa radioactivité, que l'uranium s'y trouve disséminé uniquement dans la couche de terre arable de quelques dizaines de centimètres d'épaisseur, la roche sous-jacente étant stérile. De plus, les éléments de désintégration qui accompagnent normalement l'uranium dans un gisement primaire y sont en quantité très faible : l'équilibre radioactif indique la "jeunesse" de ce gisement d'uranium comparé à un gîte primaire. Enfin, l'uranium ne se trouve sous aucune forme minéralogique décelable. Il était donc permis de penser que l'uranium, seul, avait migré sous une forme ionisée, et se rencontrait directement lié à la matière organique du sol, ou aux colloïdes minéraux tels que les argiles.

D'ailleurs, on savait déjà que l'uranium, extrêmement dispersé dans l'écorce terrestre, peut être fixé par les sédiments à une concentration telle que ceux-ci constituent alors de véritables minerais uranifères. Les schistes noirs de Saint-Hippolyte notamment, en sont des exemples (23,24,28,39,40).

Des observations au laboratoire ont également montré la capacité de fixation de certaines argiles (montmorillonite (23,24) en particulier vis-à-vis du cation UO_2^{2+} .

Antérieurement à ces observations, et ce depuis le début du siècle, les recherches (in 6) sur la matière organique du sol avaient montré que celle-ci pouvait donner naissance à des sels ou des complexes de nombreux métaux (34) : Mn, Co, U (35) et Pb, Mo, Cu, Mn, V, U, (3) contenus dans le gisement du Mas d'Alary (Hérault) par exemple. Ces résultats sont à rapprocher de ceux publiés par les chercheurs s'intéressant aux problèmes du pétrole : c'est ainsi que KORNFIELD (32) a démontré l'existence de vanadium combiné à des porphyrines au sein de certains gisements pétroliers. MARTIN (39) a décrit, sans vouloir systématiquement extrapoler ses résultats aux phénomènes naturels, les conditions de fixation de certains cations (UO_2^{2+} en particulier), sur des composés organiques naturels doués de capacité d'échange cationique.

Afin de mieux comprendre ces derniers travaux, nous avons entrepris de déterminer les groupements fonctionnels (et plus particulièrement ceux présentant un hydrogène remplaçable par un cation) de la matière organique du sol, capables d'assurer la fixation et le transport de divers cations. Pour cela, nous avons étudié, en tenant compte des travaux de nombreux auteurs (8, 10, 11, 12, 13, 16, 21, 26, 37, 43, 53), les fonctions carboxyliques $-\text{COOH}$ et hydroxyles phénoliques $-\text{OH}$ qui semblent seules intervenir dans cette fixation.

Nous avons donc extrait des acides humiques contenus dans des tourbes, de façon à travailler sur un produit relativement homogène et obtenu dans des conditions reproductibles. Sur ce produit, nous avons :

- déterminé la capacité d'échange des cations par des moyens chimiques et physico-chimiques (potentiométrie avec solvants variés, conductimétrie) ;

- cherché ensuite à individualiser les fonctions actives dans l'échange ionique, en les bloquant par méthylation dans une première phase, puis en soumettant les esters et les éthers méthyliques obtenus à une hydrolyse progressive. La capacité d'échange des cations, qui subsiste après ce traitement, comparée à l'indice de méthoxyle des produits initiaux, permet une évaluation de la part prise dans l'échange ionique par les diverses fonctions possédant un H ionisable.

Nous avons tenté finalement, grâce à la méthode viscosimétrique, d'évaluer la masse moléculaire de certaines fractions de nos acides humiques afin de la comparer à la capacité de fixation des cations et de déterminer un "poids équivalent".

Avant de décrire les méthodes employées et les résultats obtenus, nous allons exposer succinctement comment les chercheurs ont pu arriver à la notion d'"ACIDE HUMIQUE" et ce qu'ils entendent par là aujourd'hui.

P R E M I E R E P A R T I E

OBTENTION ET CARACTERES DES ACIDES HUMIQUES
AYANT SERVI A NOS RECHERCHES

CHAPITRE PREMIER

-:-

GENERALITES SUR LES ACIDES HUMIQUES

-:-

Ils peuvent être définis comme des substances organiques naturelles insolubles en milieu acide, solubles dans les solutions sodiques ou ammoniacales avec lesquelles ils fournissent des sels. Cette définition, insuffisamment précise, appelle quelques commentaires.

Sans entrer dans les détails, nous allons tout d'abord rappeler quelques caractères essentiels de la matière organique du sol. Nous examinerons ensuite rapidement les résultats obtenus par les nombreux auteurs sur la structure des acides humiques et les groupements fonctionnels que présentent ceux-ci. Enfin, nous définirons les matières naturelles dont nous partons et nous exposerons les procédés de préparation de nos acides humiques avant d'examiner leurs principales propriétés.

Les produits constituant les sols peuvent être classés en quatre grands groupes : matière minérale, matière organique, gaz et eau (17).

Depuis le début du siècle, de nombreux et éminents chercheurs se sont attachés à l'étude de la matière organique du sol. Mais il faut bien reconnaître que nos connaissances sont relativement restreintes en ce qui concerne la structure des entités chimiques que l'on groupe sous le terme général d'humus. Ce matériau est particulièrement complexe et les résultats ob-

tenus par les auteurs semblent discordants. Ce manque d'homogénéité se comprend aisément lorsque l'on considère la diversité des matériaux de départ et la variété des méthodes d'extraction.

Quand des débris de plantes ou des déchets d'origine animale sont attaqués par les microorganismes et les petits animaux, la substance qui en résulte se trouve être un mélange de fragments végétaux ou animaux à divers stades de fermentation ou de putréfaction. Cette évolution (accessible à l'observation humaine) conduit par un enchaînement de transformations plus ou moins connues, à la formation de l'humus, des tourbes, des lignites et des charbons. En fin de compte, l'humus renferme une fraction grossière faite de débris animaux ou végétaux facilement reconnaissables, et une petite fraction colloïdale.

L'analyse pédologique (17) distingue dans cette fraction colloïdale : "les acides fulviques, les acides humiques et les humines". Les acides fulviques et humiques sont solubles en milieu alcalin, mais seuls les derniers sont ensuite précipitables par les acides minéraux. Quant aux humines appelées aussi ulmines, elles sont insolubles dans les solutions alcalines et comprennent la lignine et les polyuronides.

Chacune de ces différentes fractions peut être scindée ultérieurement en de nombreux composés. DUCHAUFOR (17), pour sa part, fractionne les acides humiques comme suit :

- précurseurs des acides humiques (complexe humo-lignine ou acides ligniques) ;
- acides humiques proprement dits, groupés en deux types suivant leur origine :

- . acides humiques bruns, formés dans les sols faiblement acides,
- . acides humiques gris des sols calciques.

Les substances humiques constitueraient un chaînon dans le processus de transformation des matières naturelles végétales en charbons ou hydrocarbures. D'autre part, de très nombreuses théories ont été avancées quant à leur formation. Certains auteurs (in 6) ont pensé à une polymérisation d'unités polyphénoliques et les font ainsi dériver de la lignine par décomposition alors que d'autres (in 58) voient en elles des substances pauvres en azote et peu polymérisées, édifiées autour d'une molécule de lignine oxydée qui a fixé de l'azote ammoniacal. Quelques uns voient dans l'azote un constituant essentiel de l'acide humique et pensent qu'il y a oxydation des polyphénols en quinones qui se combinent aussitôt à des acides aminés dérivant des protéines (in 6). Ainsi, sans que la formule des divers acides humiques soit encore déterminée, leur complexité semble grande, révélant vraisemblablement un mélange de composés organiques issus de plusieurs processus naturels. Heureusement, un "acide humique" extrait dans des conditions strictes d'un même produit de départ présente des propriétés constantes et contient notamment certains radicaux organiques dont les atomes d'hydrogène sont échangeables contre des cations métalliques.

Par l'étude des spectres d'absorption I.R., certains auteurs (in 39, in 66), ont pu mettre en évidence les radicaux et les liaisons suivants :

- OH alcoolique et phénolique absorbant la lumière à 3300 cm^{-1}
- $\equiv\text{CH}$ aromatique absorbant à $2950 - 3030\text{ cm}^{-1}$
- $=\text{CH}_2$ aliphatique, absorbant à 2760 et 2980 cm^{-1}
- $=\text{C}=\text{O}$ absorbant à 1700 cm^{-1}
- $\equiv\text{C}-\text{OH}$ et $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ absorbant à $1220-1280\text{ cm}^{-1}$
- $-\text{C}=\text{C}-$ aromatique absorbant à 1600 cm^{-1}

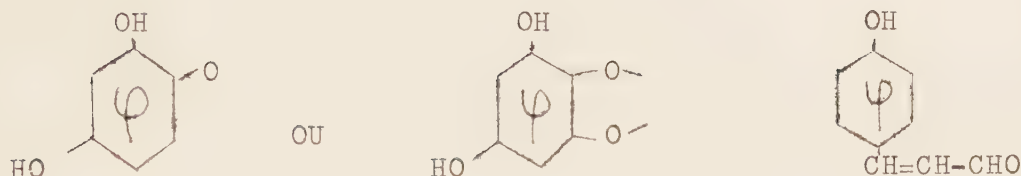
En outre l'analyse spectrale I.R. d'humates divers fournit des bandes identiques sauf dans la région $1175 - 1820 \text{ cm}^{-1}$, où les modifications suivantes sont notées :

- disparition de la bande à 1700 cm^{-1} attribuée au groupe =C=O ;
- diminution de la bande à $1220 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ des groupes =C-OH et =C-O-CH_3 ;
- apparition de bandes situées à 1385, 1400, 1410, 1540 et 1610 cm^{-1} attribuées au groupe carboxyle ionisé (-COO^-).

Ces données ont permis aux investigateurs d'affirmer que les acides humiques possèdent une structure aromatique avec des substitutions aliphatiques auxquelles sont liés des groupes méthoxylés, des groupes carboxyliques et des groupes hydroxylés (phénoliques et alcooliques). Ces groupes carboxyliques et phénoliques sont acides et permettent comme nous le verrons plus loin (p. 35) par échange de H^+ avec divers cations d'obtenir des sels : les "humates".

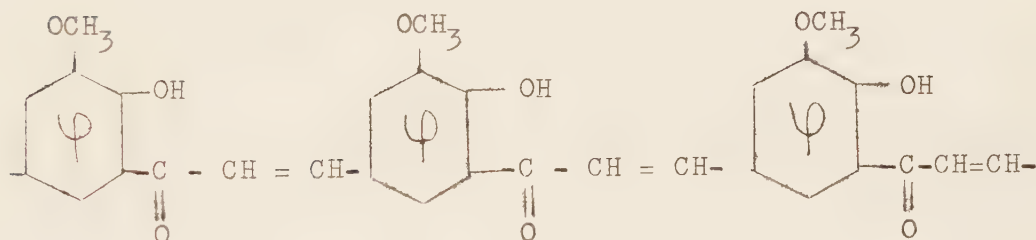
Cette structure aromatique (30), a d'ailleurs été confirmée par l'analyse chimique : après dégradation alcaline de l'acide humique, STEELINK et coll. (60) ont retrouvé par chromatographie de l'hydrolysate, des substances à noyau phénolique, telles que l'acide protocatéchique, l'acide véricatéchique, la vanilline et le syringaldéhyde.

Etant donné la grande diversité de théories concernant la formation des acides humiques (p. 18), de très nombreuses formules représentatives ont été proposées. Sans entamer la controverse, nous allons cependant essayer de donner, afin de fixer les idées, un schéma de représentation théorique des acides humiques :



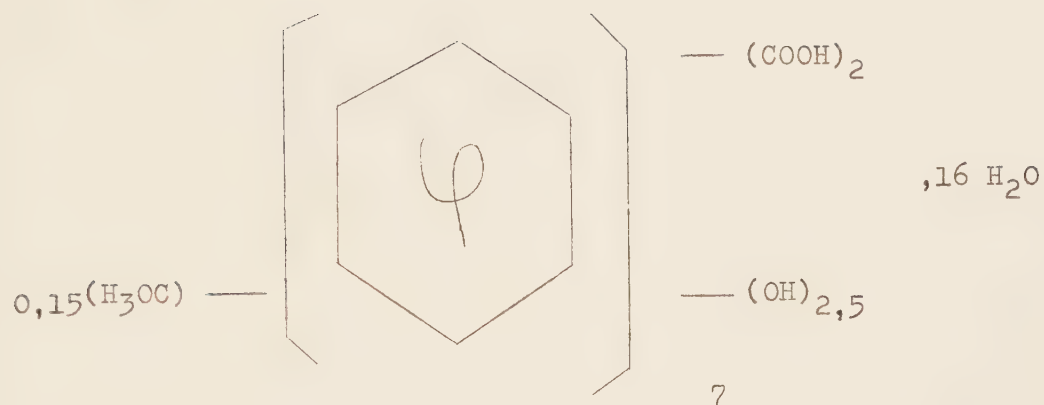
Enchaînement de polynéphols
Noyaux des acides humiques
(BREGER, 5)

Aldéhyde p.coni-
férylique



Acide humique dérivant, selon BREGER (5), de la lignine

Nous verrons que nos résultats indiquent la présence, dans notre "acide humique", de fonctions -OH et -COOH, de faibles quantités d'azote et d'un taux très faible de groupements -OCH₃. Les mesures de la masse moléculaire d'une fraction de notre produit donnent un résultat voisin de 1000. Enfin et surtout, les mesures de la capacité de fixation des cations, fournissent des résultats très constants. Nous pensons ainsi que le produit sur lequel nous travaillons constitue une entité chimique, dont la structure ne semble pas correspondre aux formules théoriques décrites ci-dessus, et qui pourrait être représenté par le schéma approximatif :



compte tenu de la perte d'eau d'hydratation qui peut atteindre 50 p.cent par chauffage à 200°C.

CHAPITRE DEUXIEME

-:-

MATIERES PREMIERES UTILISEES METHODES D'EXTRACTION DE NOS ACIDES HUMIQUES

-:-

A - MATIERES PREMIERES UTILISEES

A part dans certains cas particuliers, où la roche sous-jacente a été mise à nu, on peut dire que la plupart des sols superficiels contiennent des matériaux organiques ; le rapport de la masse de ceux-ci à la masse totale du sol varie dans de larges limites (1 à 20 p.cent) (17).

Des teneurs élevées en matière organique se rencontrent dans les couches de débris végétaux accumulées à la surface de terrains pourvus de végétation, mais l'épaisseur des couches à forte teneur en humus reste faible (quelques cm).

Aussi, les tourbes constituent-elles des cas particuliers intéressants, car dans ces produits, la fraction minérale est faible, comparée à la fraction organique. Il faut noter toutefois, que l'humification en profondeur est toujours moins complète que dans les autres sols, par suite des conditions d'anaérobiose où elle se déroule.

Deux sortes de tourbes sont à distinguer :

- tourbes calciques ou tourbes basses, formées sur un substrat calcique ; les substances humiques y sont liées à de fortes quantités d'ions calcium ;

- tourbes acides ou tourbes hautes, formées dans des cuvettes sur un substrat imperméable ; la matière organique représente alors 96 à 99 p.cent de la masse totale sèche et la partie minérale est presque inexistante.

Il faut noter enfin, que les colloïdes humiques peuvent former avec les minéraux argileux un complexe argilo-humique plus stable que ses constituants isolés (17, 58).

Pour notre part, nous avons employé principalement deux produits naturels :

- une tourbe acide, haute, des Vosges,
- et une tourbe calcique de l'Aube.

a) Le premier de nos acides humiques a été extrait de la tourbière du Beillard (Vosges) près de la route de Gérardmer au Tholy . La description pédologique de ce site est donnée par DUCHAUFOR (18) qui indique aussi les résultats d'analyse suivants (tableau n°1, p. 25).

Les prélèvements sont effectués à 1,5 ou 2 m de profondeur sur l'ancien front de taille de l'exploitation de la tourbière, dans les zones non fibreuses de la masse. La tranche fraîche de la tourbe présente une coloration rouge-brun qui vire bientôt au contact de l'air au brun-noirâtre.

L'eau d'imbibition est limpide, plus ou moins colorée suivant la saison ; son pH est compris entre 3,2 et 4,2.

Les prélèvements sont homogènes et l'extrait sec pratiqué à 110°C sur cette tourbe varie de 10 à 13 p.cent suivant les prélèvements.

b) Le second acide humique étudié provient d'une tourbière située dans la vallée de la Vanne, entre Villemaure et

Tableau n°1 - Caractéristiques de la tourbière du Beillard

		Profondeur des couches	
		0 à 0,15 m	1 m
pH		3,8	3,8
Capacité totale d'échange ionique (*)		148	101
Cations fixés*	K ⁺	0,45	0,15
	Ca ²⁺	10,8	1,42
	Mg ²⁺	7,22	1,55
Somme des cations fixés*		18,47	3,12
Matière organique	en g	97,3	99,1
C	p.100 g	52,4	55,9
N	séchés	1,17	1,47
Acides humiques	à 105°C	0,40	0,16

(*) en mEq-g pour 100 g de produit séchés à 105°C.

Neuville (Aube). Les prélèvements sont faits à faible profondeur : 30 à 75 cm à l'endroit de l'ancienne exploitation partiellement immergée.

Le pH de l'eau d'imbibition est ici compris entre 6,6 et 7, donc nettement moins acide que celui de la tourbière du Beillard.

La couleur de l'échantillon est brun-grisâtre, elle est stable à l'air ; son odeur désagréable semble indiquer un milieu en cours de putréfaction.

Enfin, la tourbe est peu homogène et contient de nombreux débris végétaux peu modifiés.

c) Nous avons enfin étudié, parallèlement à ces deux acides humiques, quelques échantillons de bitumes provenant du gîte du Mas d'Alary près de Lodève (Hérault) que le Commissariat à l'Energie Atomique nous a procurés.

B - EXTRACTION ET DESCRIPTION DES ACIDES HUMIQUES EMPLOYES DANS NOTRE TRAVAIL

Après élimination éventuelle des cires et des bitumes au moyen de solvants organiques (mélanges benzène-méthanol ou benzène-éthanol) (in 39), on élimine les cations minéraux grâce à un acide minéral : HCl en général. Puis la solubilisation des acides humiques peut s'obtenir au moyen d'une solution alcaline (NaOH ou NH_4OH). Après quoi, ceux-ci sont précipités par HCl et les réactifs employés éliminés par lavage ou électrodialyse.

Dans le but de rechercher les substances lipidiques et d'une manière générale les substances solubles dans les solvants organiques, nous avons pu montrer, avec la tourbe du Beillard comme avec celle de la Vanne, que les liquides d'extraction (benzène ou benzène-méthanol) ne laissaient après évaporation aucun résidu fixe.

a) A partir de la tourbière du Beillard

Nous utilisons sans modification le processus décrit par MARTIN (39). La tourbe, conservée en sacs étanches, est dilacérée dans un hachoir à viande puis agitée pendant trois heures avec HCl dilué au 1/10° afin d'éliminer les cations. Elle est alors essorée, traitée deux nouvelles fois par HCl dilué au 1/10° et finalement une fois à l'eau.

La tourbe ainsi lavée est traitée à froid par NH_4OH diluée au 1/5° jusqu'à réaction franchement alcaline. On sépare ensuite par essorage centrifuge les liquides brun-noirâtres contenant l'humate d'ammonium. Le résidu est encore repris deux nouvelles fois par NH_4OH diluée au 1/5° et traité de même. Les solutions ammoniacales d'humate d'ammonium réunies sont acidifiées par HCl dilué au tiers jusqu'à un pH voisin de 0 : les acides humiques précipitent, les acides fulviques et NH_4Cl restent en solution.

Après quelques jours de repos, les liquides surnageants, jaunes, limpides sont éliminés par siphonage et centrifugation. Ils contiennent de petites quantités de substances organiques, non précipitables par HCl , représentant la fraction nommée par les auteurs "acides fulviques" (17). La phase solide précipitée est d'autre part lavée à l'eau et on termine la purification, jusqu'à élimination complète des ions minéraux par électrodialyse entre parois de parchemin (champ électrique : 10 V/cm). Les acides humiques sont ensuite séchés à l'air à 55°C et pulvérisés pour passer au tamis 200.

Le rendement en acide humique (au sens où nous l'entendons) dans ces opérations est d'environ 2 g pour 100 g de tourbe fraîche, soit 16 g pour 100 g de tourbe séchée à 110°C.

b) A partir de la tourbière de la Vanne

Les conditions d'extraction sont sensiblement les mêmes que celles décrites précédemment. On pratique tout d'abord trois lavages consécutifs par un grand excès d' HCl dilué au tiers afin d'éliminer les grosses quantités de matières minérales étrangères que contient le produit brut. On passe alors à travers une gaze afin d'éliminer les gros débris minéraux ou végétaux. On traite ensuite le produit ainsi grossièrement pu-

rifié trois fois consécutives par la soude à 20 p.100. Les li-
queurs sodiques obtenues sont mélangées à un excès d' HCl au
tiers qui précipite rapidement la phase humique. On termine
la purification comme nous l'avons dit précédemment par élec-
tro dialyse, opération qui dure bien souvent plus d'un mois.

Remarque : Nous avons préféré employer dans ce cas la soude
plutôt que l'ammoniaque à cause de la grosse quantité d'impu-
retés et de matières minérales contenues dans cette tourbe,
la soude nous fournissant un rendement plus grand en acide
humique.

- Nous désignerons désormais les acides humiques par
le symbole H (Hm) et donc l'anion humique par $(\text{Hm})^-$.

CHAPITRE TROISIEME

--

PROPRIETES DE NOS ACIDES HUMIQUES

--

a) Propriétés physiques

L'aspect physique des deux acides humiques préparés à partir de tourbes différentes est sensiblement identique. Ils se présentent sous forme d'une poudre fine, brun-noir, légère, non hygroscopique, insoluble dans l'eau et très difficilement mouillable.

Les suspensions ont un pH voisin de 4.

La densité de ces acides humiques est comprise entre 1,38 et 1,42.

Cette description concorde sensiblement avec celle donnée par d'autres auteurs qui ont utilisé des produits de départ différents.

Les méthodes d'investigation physique donnent des résultats souvent décevants : nos acides humiques ne nous ont fourni aucun spectre de diffraction aux rayons X et les spectres d'absorption dans l'U.V., de solutions d'humate de sodium dans l'eau, ne présentent aucune bande caractéristique.

b) Propriétés chimiques

Elles nous paraissent essentiellement dominées par la présence des ions H^+ échangeables, provenant des fonctions carboxyles et hydroxyles phénoliques. Les acides humiques sont capables de se combiner avec des cations minéraux mono ou

plurivalents pour donner des sels : solubles dans l'eau avec les métaux alcalins, insolubles dans l'eau avec les métaux alcalino-terreux.

Il faut noter également l'action du méthanal en solution aqueuse sur nos acides humiques. Elle nous a permis, comme nous le verrons également plus loin, d'obtenir des humates alcalins insolubles dans l'eau (p. 43).

c) Comportement thermique

Les avis diffèrent quant à l'action de la chaleur sur les acides humiques. En principe, on doit constater en premier lieu le départ de l'eau d'hydratation, suivi à plus haute température d'une transformation progressive des produits, avec déshydratation profonde et finalement décarboxylation et combustion partielle. Certains auteurs (22) conseillent de ne pas dépasser une température voisine de 60°C ; cependant, MARTIN (39) a montré qu'un chauffage progressif atteignant 150°C ne détruisait aucunement les propriétés adsorbantes, mais qu'à 210°C, nos acides humiques devenaient hygroscopiques et facilement mouillables. Nous verrons également (p. 98) que nos essais de décarboxylation de nos acides humiques par chauffage ont donné des résultats très limités en l'absence de catalyseur. Notre substrat humique, apparaît donc bien plus stable que ne le laissait prévoir la littérature.

D'autre part, les traitements que nous faisons subir à H(Hm), afin de le méthyler notamment, interviennent en le rendant moins hydrophile que H(Hm) de départ. C'est pourquoi, nous avons été contraints de déterminer systématiquement la perte de poids correspondant à l'eau d'hydratation, en fonction de la température, pour chaque échantillon en expérience.

Nous en tenons compte ensuite dans l'expression des résultats. Nous portons à l'étuve à 110 et 210°C, jusqu'à poids constant, 1 ou 2 g de notre acide humique. Les pesées sont effectuées de 24 en 24 heures au début de l'expérience puis toutes les 48 heures ensuite. Dans tous les cas, la perte de poids de notre produit à 110°C s'est trouvée comprise entre 10,38 et 14,78 p.100 du poids initial (avec une moyenne de 12,50 p.100) aussi bien pour l'acide humique extrait de la tourbière du Beillard que celui des tourbières de la Vanne. Ensuite, la température a été portée à 210°C et nous avons constaté que la perte de poids pouvait dépasser 50 p.100 du poids initial. Il est certain, qu'à cette température, l'eau n'est plus seule responsable de cette perte de poids.

D'autre part, des analyses thermogravimétriques (39) ont été effectuées par chauffage à l'air à température croissant de 300°C par heure. Il y a d'abord une diminution du poids de l'échantillon entre 100 et 200°C due au départ d'une partie de l'eau. Le palier à 250°C indique peut-être que la perte de poids par départ d'eau est compensée par une oxydation avec fixation d'oxygène. La température croissant, la masse de l'échantillon diminue ensuite régulièrement jusqu'à 600°C ; une légère inflexion vers 350°C peut signaler la fin de l'évaporation de l'eau avant que le produit soit oxydé avec combustion entre 350 et 600°C, libérant CO, CO₂, et H₂O. Au delà de 600°C, le résidu fixe correspond à une masse charbonneuse (3 p.100 du produit initial) qui n'est détruite que par l'action d'un oxydant puissant.

d) Analyse élémentaire

Elle a été effectuée (1) sur nos deux échantillons d'acide humique (Beillard et Vanne) et il ne semble pas exister de différences très notables entre ceux-ci, si ce n'est une légère diminution du taux du carbone et une légère augmentation des taux d'azote et de soufre en ce qui concerne le second. La composition centésimale est indiquée dans le tableau n°2 avec les teneurs exprimées en g p.100 g d'acide humique séché à 55°C.

Tableau n°2 - Composition centésimale de quelques uns de nos acides humiques étudiés (1)

Référence de l'échantillon	Teneur exprimée en g p.100 g de produit séché à 55°C			
	C	H	N	S
Acide humique extrait en juin 1962 (Beillard)	54,29	5,74	2,51	0,40
	54,40	5,77	2,42	0,40
Acide humique extrait en novembre 1962 (Beillard)	56,34	5,72	2,43	0,57
	56,44	5,77	2,42	0,59
Acide humique extrait en février 1964 (Vanne)	42,82	5,18	4,26	0,51
	42,62	5,18	4,14	0,67

(1) Nous tenons à remercier ici le laboratoire de Microanalyse de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier qui a aimablement effectué ces analyses.

Ces résultats sont d'ailleurs très voisins de ceux donnés généralement par de nombreux auteurs (in 69). On peut remarquer, que la composition de l'acide humique extrait à partir de la même tourbe et dans des conditions identiques était pratiquement la même, confirmant s'il en était besoin, que nos H(Hm) constituent des entités chimiques parfaitement reproductibles.

e) Capacité d'échange des cations

Elle peut se mesurer grâce à des méthodes chimiques parfaitement au point. Mais nous avons en plus cherché à appliquer des méthodes physico-chimiques que l'on pouvait supposer être plus rapides (pp.71 et 81).

Nous avons utilisé comme méthode de référence, la méthode de de HISSINK adaptée par GLAESER (27) et BLOCH (2) à la détermination de la capacité d'échange des bases de la montmorillonite.

I°- Cas où l'humate métallique peut être séparé de la phase liquide

On traite plusieurs échantillons d'un même poids par des quantités croissantes de base en solution et après séparation des phases, on dose les quantités de base restantes dans les liquides surnageants. La différence entre les quantités offertes et retrouvées correspond à la base fixée par échange ionique et adsorption moléculaire. L'expérience montre que cette adsorption est proportionnelle, dans les conditions de l'expérience, à la quantité de base offerte. Ainsi, l'extrapolation graphique, fournit-elle, pour une adsorption nulle, la capacité d'échange des bases.

Le mode opératoire est le suivant : en général, quatre

échantillons de même poids (0,250 g) sont additionnés de quantités croissantes de base environ N et d'eau distillée de manière à obtenir dans tous les cas, un volume final de 50 cm³. Le mélange, agité 2 heures sous atmosphère d'azote, afin d'éviter l'action du dioxyde de carbone atmosphérique, est ensuite centrifugé. Les liquides alcalins décantés sont titrés par des solutions d'acides de titre correspondant (H₂SO₄ ou HCl) pour déterminer les quantités de base restantes.

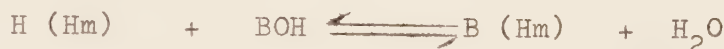
La capacité d'échange des bases est déterminée graphiquement : les abscisses représentent les quantités de base ajoutées initialement et les ordonnées, celles qui restent, exprimées toutes deux en mEq-g de base pour 100 g d'acide humique. La courbe obtenue comprend une branche rectiligne ; l'intersection de son prolongement avec l'axe des abscisses, détermine avec l'origine des coordonnées un segment dont la mesure correspond à la capacité d'échange.

Cette méthode nécessite la séparation de deux phases avant le dosage de l'excès de base ; aussi, le produit obtenu par action de la base sur l'acide humique doit-il être facilement séparable de l'excès de réactif. Par emploi de baryte, les humates de baryum formés, sont peu solubles et facilement séparés par centrifugation.

2°- Cas où les bases fournissent des humates alcalins solubles dans l'eau impossibles à séparer de la solution de base excédentaire :

Nous avons dû employer des solutions alcalines dans les alcools ayant un titre suffisamment élevé pour empêcher l'hydratation et la solubilisation des humates formés. Nous utilisons ainsi une solution de soude environ N dans l'éthanol à 60°C ou dans le n-propanol à 60°C ou encore la potasse dans l'éthanol à 95°C.

Nos résultats ont montré que dans chacun des cas, il revient au même pour déterminer l'excès de base de doser le cation Na^+ ou K^+ ou l'anion OH^- dans les solutions restantes. Il y a toujours égalité de la concentration de l'anion et du cation. Cette constatation met en évidence le caractère acide des acides humiques ; l'échange des bases consomme des protons suivant le schéma :



Avec nos acides humiques, la soude ou la baryte dans l'alcool à 60°C sont fixées et adsorbées de la même manière.

La représentation graphique montre une courbe dont la pente croît jusqu'à une valeur maximale ; pour celle-ci, le segment de droite obtenu "I" permet l'extrapolation. La courbe dans sa partie inférieure "I'" traduit la dissociation partielle grâce à l'excès d'eau des humates formés en présence de faible excès de base et donc la libération d'un excès d'ions OH^- (Courbes 1 à 5 pp. 37 à 41).

La capacité d'échange déterminée avec l'un ou l'autre réactif ne varie pas pour des échantillons de la même préparation. Par contre, la potasse dans l'alcool à 95°C est fixée moins fortement : la capacité d'échange des bases est diminuée d'un quart environ ; sans doute faut-il voir ici l'influence défavorable de la forte concentration alcoolique sur l'ionisation de la potasse.

La valeur de la capacité d'échange des bases est en moyenne (pour 20 déterminations) de 450 ± 50 mEq-g p.100 g de produit séché à 55°C (Beillard). Elle est plus faible, en moyenne 300 ± 50 mEq-g p.100 g de produit séché à 55°C en ce qui concerne la tourbe de la Vanne (Courbe n°4, p. 40). Elle

est nulle avec les bitumes de l'Hérault (Courbe n°5, p. 41).

Ces valeurs varient d'une préparation à l'autre, reflétant les fluctuations de composition des couches successives de la tourbe. L'amplitude de ces variations n'excède jamais ± 50 mEq-g p.100 g de produit séché à 55°C soit 11 p.100 de la capacité moyenne.

Compte tenu de la perte de poids par évaporation d'eau, la capacité reste la même jusqu'à 150°C ; elle diminue ensuite rapidement au fur et à mesure que la température augmente (in 39).

f) Préparation de divers humates alcalins solubles (39)

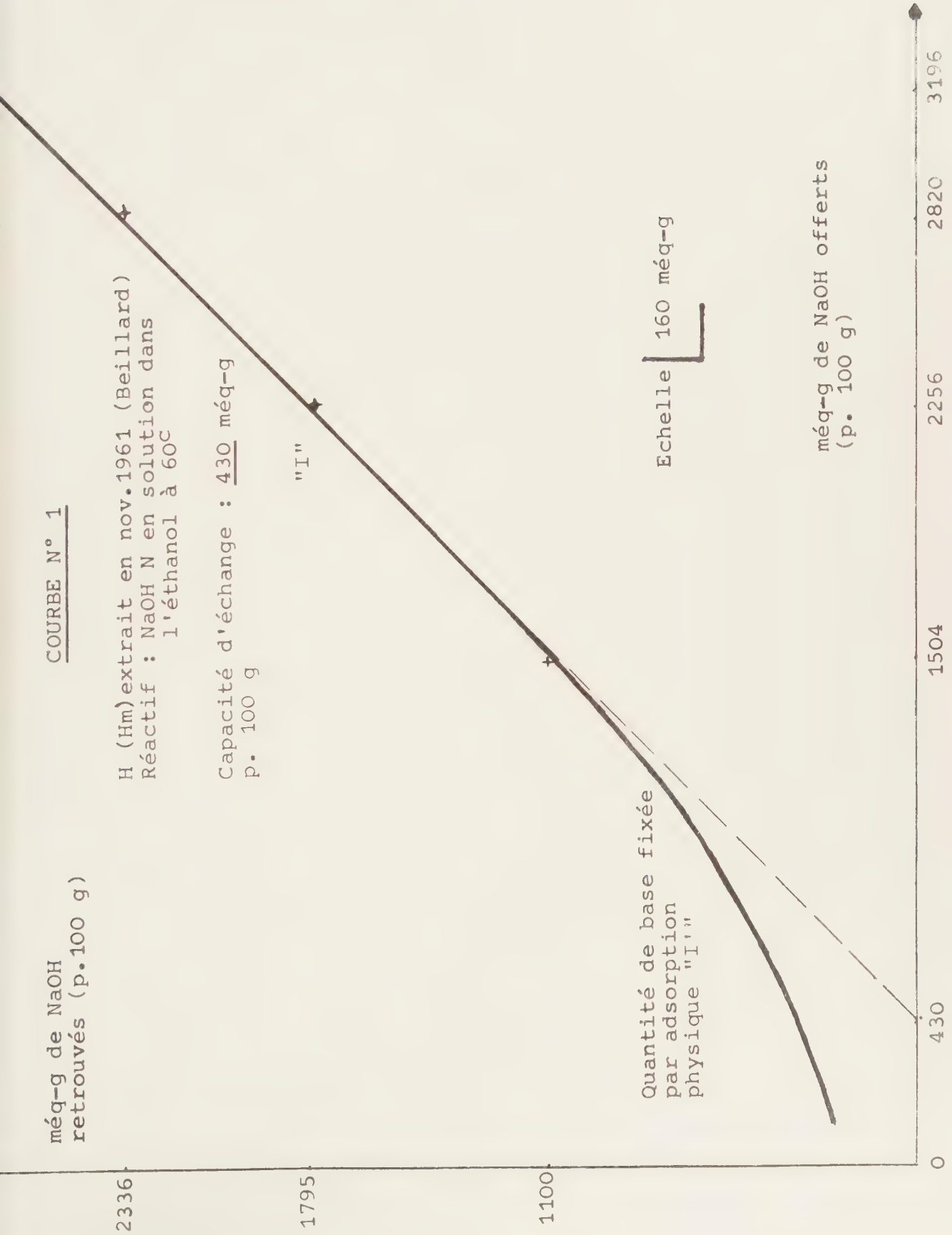
Deux procédés sont employés dans ce but :

1°- Neutralisation des acides humiques de capacité d'échange préalablement déterminée par la quantité exacte de base environ N en solution aqueuse.

La solubilisation est longue, elle n'est jamais totale. Après 2 ou 3 jours d'agitation sous atmosphère d'azote et centrifugation, la phase solide restante est très mal séparée et sa partie supérieure se distingue peu de la phase liquide surnageante; nous aurons à étudier ces différentes phases pour déterminer la masse moléculaire des particules qui les composent, grâce aux mesures de viscosité (p. 126).

2°- Saturation des acides humiques par un excès de base en milieu alcoolique

Nous employons des solutions de soude à 40 g/l dans l'éthanol à 60°C ou de potasse à 34 g/l dans l'éthanol à 95°C. Nous en ajoutons un excès aux acides humiques et nous centrifugeons.



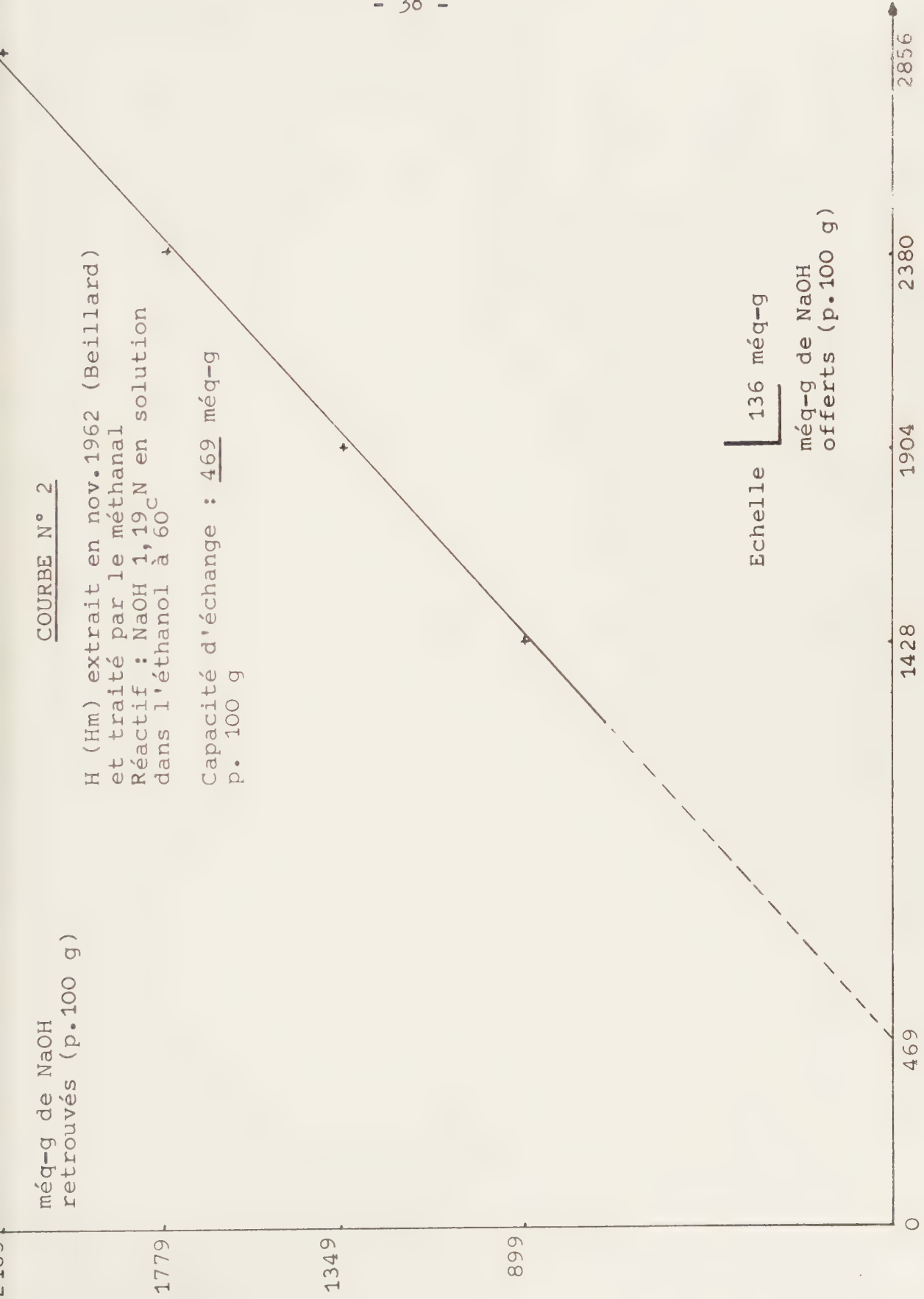
még-g de NaOH
retrouvés (p.100 g)

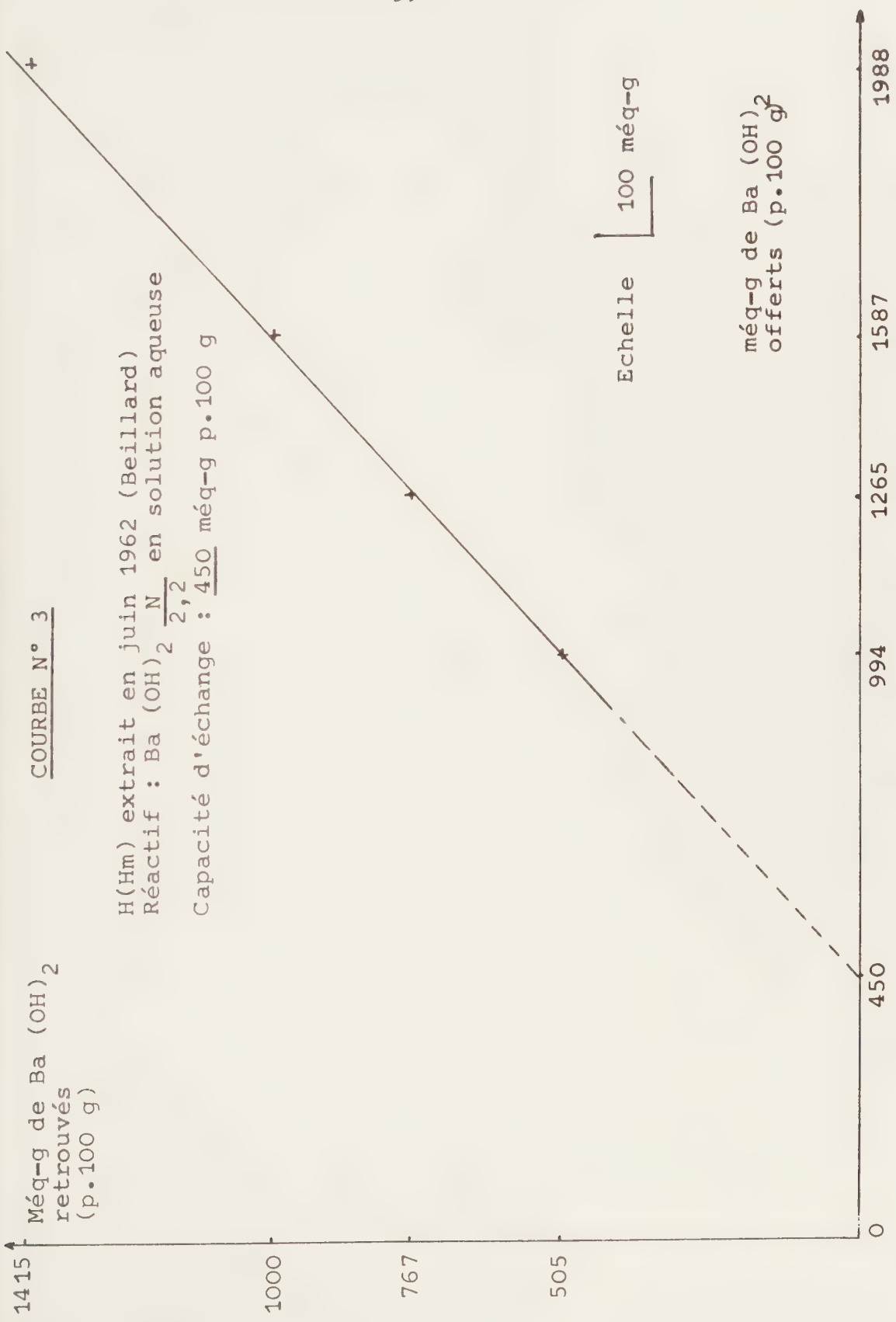
COURBE N° 2

H (Hm) extrait en nov.1962 (Beillard)
et traité par le méthanal
Réactif : NaOH 1,19 N en solution
dans l'éthanol à 60

Capacité d'échange : 469 még-g
p. 100 g

Echelle | 136 még-g
még-g de NaOH
offerts (p.100 g)





meq-g de NaOH
retrouvés (p.100 g)

COURBE N° 4

H (Hm) extrait en janv. 1964 (Vanne)
Réactif : NaOH_N en solution dans
l'éthanol à 60°C

Capacité d'échange : 324 méq-g
p.100 g



meq-g de liqueur alcaline
retrouvés (p. 100 g)

3720
2900
2800

2260
2190

1990

1490

1180

990

385

245

0

300 448

1050 1260

1570

2100

2245

2520

2940

2990

4050/4200

COURBE N° 5

Bitume "HER 266" de l'Hérault
Réactifs : - NaOH N en solution
dans l'éthanol à 60c:0
- Ba (OH)₂N en solution
aqueuse : +

Capacité d'échange nulle

Echelle | 200 méq-g

még-g de liqueur alcaline
offerts (p.100 g)

La technique adoptée est la suivante : les acides humiques sont agités pendant 2 heures avec le tiers du volume total de la base ; la centrifugation sépare la couche humique de la base en excès ; les humates sont traités à nouveau 2 heures de suite par le deuxième tiers du réactif, centrifugés, et ces opérations sont répétées une troisième fois. Les humates obtenus sont ensuite lavés par agitation de 15 minutes dans l'éthanol à 60° ou 95° (selon le réactif employé), centrifugés, lavés à nouveau 5 ou 6 fois de suite et finalement séchés à 55°C et pulvérisés.

Le métal fixé sur l'acide humique est dosé après déplacement par un acide fort tel que H_2SO_4 : la prise d'essai d'humate, environ 0,20 g, est agitée avec 25 cm³ d' H_2SO_4 environ 2N pendant 20 minutes. La centrifugation permet de récupérer le liquide d'extraction pendant que le culot est traité 2 fois de même avec de nouvelles quantités d'acide et finalement rincé 2 fois à l'eau distillée. Les 3 liquides décantés sont réunis et utilisés pour le dosage du cation déplacé. L'expérience a montré que le déplacement est total dans ces conditions. Les humates préparés par neutralisation exacte contiennent en moyenne 400 mEq-g de cation alcalin pour 100 g d'acide humique séché à 55°C. Ceux fournis par action d'un excès de base et lavage renferment 450 mEq-g de cation alcalin pour 100 g d'acide humique également séché à 55°C.

g) Action du méthanal sur l'acide humique. Humates alcalins insolubles

Dans certains cas, la solubilité des humates alcalins tels que Na(Hm), en phase aqueuse, est préjudiciable aux expériences, car la phase humique ne peut être séparée du réactif liquide. Nous préférons alors employer un acide humique traité par le méthanal, que nous appellerons "acide humique

formolé" et que nous désignerons désormais par le symbole H(Hmf).

MARTIN (39) a montré en effet que l'action du méthanal en solution aqueuse sur H(Hm) se traduit par l'obtention d'acides humiques dont les sels alcalins sont insolubles en milieu neutre ou alcalin.

1°- Préparation de l'"acide humique formolé"

Le mode opératoire est le suivant : on mélange une masse connue d'acide humique avec une solution aqueuse de méthanal à raison de 0,5 mole (ou 37,5 cm³ de solution de méthanal à 40 p.100) pour 100 g d'acide humique. Le mélange est ensuite soumis alternativement à des agitations et des chauffages à 55°C pendant 8 jours. Puis les acides humiques ainsi traités sont séparés, lavés à l'eau et séchés à 55°C.

2°- Propriétés de "l'acide humique formolé"

Elles sont extrêmement voisines de celles du produit de départ (si l'on excepte l'insolubilité de leurs sels alcalins); leur aspect, leur composition centésimale, leur comportement thermique sont identiques. Seule la teneur en soufre a diminué : H(Hmf) contient 0,06 g de soufre (39) au lieu de 0,40 à 0,59 pour 100 g de H(Hm) séché à 55°C.

Nous pensons que l'action du méthanal se traduirait par un accroissement de la grosseur des particules d'acide humique grâce à la condensation de plusieurs micelles sous l'influence du réactif.

3°- Action des solutions alcalines sur l'"acide humique formolé"

C'est ici que réside la différence essentielle entre l'acide humique naturel et l'"acide humique formolé" : comme

l'a montré MARTIN (39) les bases n'ont qu'une faible action dissolvante et la centrifugation des mélanges permet de séparer la presque totalité des humates alcalins formés. La fraction de $H(Hmf)$ qui se dissout est faible, elle varie avec la base employée : elle diminue dans la série $LiOH > NaOH > KOH$; (avec $NaOH$, elle ne dépasse pas le dixième de la masse humique en expérience).

Les humates obtenus sont bien saturés par les bases employées, sauf en ce qui concerne l'humate de potassium formolé : il serait donc bien possible que le méthanal resserre la structure du colloïde humique, rendant ainsi plus difficile la fixation d'ions volumineux comme K^+ .

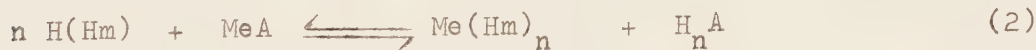
h) Préparation d'humates de métaux plurivalents

La faible dissociation des acides humiques se manifeste lors de la formation de leurs sels. Les humates d'ions plurivalents peuvent en principe être obtenus :

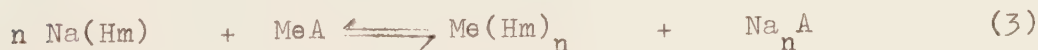
- par neutralisation de $H(Hm)$ par une base plurivalente soluble :



- par déplacement de l'acide faible dans un sel métallique par $H(Hm)$:



- par réaction de double décomposition entre un humate alcalin et un sel métallique



Les trois réactions sont équilibrées ; $H(Hm)$ et $Me(Hm)$ sont insolubles. L'équilibre sera favorablement déplacé vers la

droite si l'on emploie des bases fortes (1), des sels acides très faibles (2), ou enfin des sels neutres ou très ionisés.

L'analyse des humates a été faite comme il l'a été dit pour les humates alcalins (p. 42), par extraction du cation par un acide minéral fort (H_2SO_4 ou HCl selon la nature du métal à déplacer), puis dosage de ce cation.

i) Fixation des anions

L'hypothèse de la fixation des anions et plus particulièrement d'anions de métaux plurivalents par les sols ainsi que la présence d'azote dans nos acides humiques, avaient conduit MARTIN (39) à rechercher une fixation anionique. En effet, ce sont les fonctions aminées qui, dans les résines synthétiques échangeuses d'ions, sont capables de fixer les anions.

Dans l'hypothèse la plus favorable, si tout l'azote contenu dans $H(Hm)$ se trouvait sous forme de groupements à caractère basique (où l'hydroxyle soit échangeable avec d'autres anions selon le schéma :



le nombre des radicaux $-OH$ serait ainsi égal au nombre d'atomes d'azote. La teneur de nos acides humiques en azote (2 p.100) permet alors de calculer une capacité d'échange des anions de 140 mEq-g p.100 g de $H(Hm)$ séché à 55°C.

Les résultats de MARTIN (39) relatifs à la fixation d'anions liée à l'uranium sont très défavorables à cette hypothèse, l'uranium se fixe uniquement sous forme de cations UO_2^{2+} et jamais sous forme de complexe anionique.

Nous avons cependant cherché à fixer des anions plus simples tels que Cl^- . Nous employons pour cela notre $H(Hm)$

purifié ainsi que le résidu d'extraction chlorhydrique (avant le traitement à l'ammoniaque) lavé et séché ; 3 agitations successives de ces produits avec des solutions titrées de NaCl, NH_4Cl ou HCl, mettent en évidence au cours des analyses ultérieures une disparition de quantités variables d'ions Cl^- . Mais les anions disparus, s'ils étaient fixés grâce à un mécanisme d'échange ionique devraient être ensuite déplaçables. Or l'action ultérieure des anions NO_3^- ou $(\text{Na}_2\text{PO}_4)^-$ ne permet pas de retrouver de chlorures. On ne peut donc pas conclure à une fixation ni surtout à un échange d'ions Cl^- .

Nous avons pu ainsi extraire, à diverses reprises, à partir des tourbes, un produit qui révèle des caractéristiques physico-chimiques suffisamment constantes pour que nous puissions maintenant étudier :

- la proportion relative prise dans la fixation des cations respectivement par les fonctions $-\text{COOH}$ et $-\text{OH}$ que ce produit contient ;

- des méthodes potentiométriques et conductimétriques de dosage de la capacité d'échange ionique de nos acides humiques ;

- la masse moléculaire de ce produit, afin de tenter de confirmer la structure théorique indiquée page 22.

D E U X I E M E P A R T I E

RECHERCHE ET DOSAGE DES FONCTIONS ACTIVES
DANS L'ECHANGE IONIQUE

CHAPITRE PREMIER

-:-

METHODES UTILISEES DANS NOTRE TRAVAIL

-:-

Comme il l'a été dit page 15, le but de la seconde partie de notre travail a été de chercher à individualiser et à doser les fonctions de notre acide humique actives dans l'échange ionique.

Nous avons employé pour cela 2 types de méthodes bien distinctes :

- des méthodes purement chimiques,
- des méthodes physico-chimiques.

METHODES CHIMIQUES

Nous avons recherché des méthodes chimiques simples et aussi sensibles que possible qui nous ont permis de doser :

- la totalité des fonctions actives dans l'échange ionique,
- les fonctions -OH seules,
- les fonctions -COOH seules

Ainsi, nous recherchons tout d'abord, grâce à la méthode de ZEISEL (combinée à une saponification) l'indide de méthoxyle de notre produit avant et après méthylation.

Puis, la méthode de FUJII doit nous permettre à elle seule, de doser successivement les fonctions -OH et -COOH.

Les seuls hydroxyles phénoliques doivent être déterminés grâce à la méthode de ROBINSON et coll.

Quant aux fonctions -COOH, nous avons tenté de les faire disparaître grâce à divers agents de décarboxylation, et avons finalement dosé la capacité d'échange résiduelle.

A - METHYLATION DES ACIDES HUMIQUES - DETERMINATION DE L'INDICE DE METHOXYLE

a) But de la méthylation

Certains auteurs ont montré (p.20) que les acides humiques présentent essentiellement des fonctions :

-COOH

-OH

-OCH₃

D'autres supposent qu'il existe de plus des fonctions -CHOH-, ainsi que des ponts -O- reliant les différents cycles. Quoiqu'il en soit, seules les fonctions -COOH et -OH contenant un H mobile, sont susceptibles d'intervenir dans l'échange ionique. Cette propriété se traduit, d'après nos mesures par une fixation réversible de 450 ± 50 mEq-g de cation pour 100 g d'acide humique (p. 35). Nous avons cherché à bloquer ces fonctions en les méthylant. Le diazométhane, réactif couramment employé dans ce but (37), présente l'inconvénient de réagir également sur les fonctions alcool ce qui risque de nous donner des résultats trop forts si effectivement notre acide humique contient de telles fonctions. C'est pourquoi, nous avons

choisi le sulfate de méthyle.

Cependant, on sait que les esters des fonctions -COOH sont peu stables et ne résistent pas à l'hydrolyse alcaline. Nous avons donc :

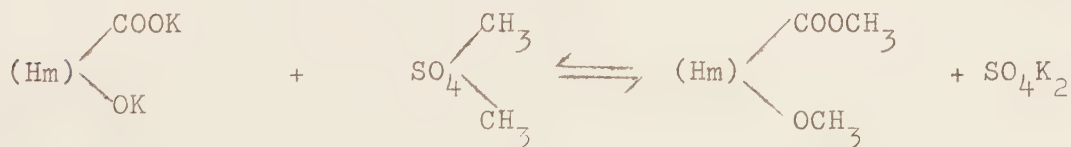
- déterminé au préalable le taux des fonctions méthoxyles existant dans les acides humiques initiaux ;

- mesuré l'indice de méthoxyle après méthylation des acides humiques par le sulfate de méthyle, ce qui devrait, après déduction de l'indice de méthoxyle initial, nous donner un nombre voisin de la capacité de fixation des cations ;

- mesuré cet indice après traitement par une base, pour le comparer ensuite à la capacité d'échange régénérée par cette action. Ce dernier indice de méthoxyle doit correspondre aux seules fonctions phénoliques. La capacité d'échange régénérée, doit correspondre aux seuls groupements -COOH . Ce produit ainsi méthylé puis saponifié a-t-il qualitativement les mêmes propriétés de fixation des cations que le produit initial ? C'est là également un point que nous avons cherché à élucider.

b) Principe et technique de la méthylation

On fait réagir en milieu alcalin le sulfate de méthyle sur l'acide humique. L'hydrogène mobile des groupements méthylables est remplacé par un groupement méthyle :



Les groupements $-OCH_3$ ainsi apparus peuvent alors être dosés quantitativement.

La technique employée dérive de celle de GILLAM (26).

On part d'une prise d'essai d'environ 20 g d'H(Hm) à laquelle on ajoute 360cm^3 d'eau et 40 cm^3 de potasse à 50 p.100 qui disperse correctement la poudre. Après agitation vigoureuse, on ajoute en refroidissant continuellement, 80 cm^3 de sulfate de méthyle pur R.P. On ajoute enfin, 40 à 80 cm^3 de potasse à 50 p.100 pour obtenir un pH voisin de 7 et on agite 1 à 2 heures à 15°C . Puis on chauffe progressivement à 60°C , température que l'on maintient 2 heures finalement, on laisse reposer. On vérifie de temps en temps la neutralité du milieu (on la rétablit si nécessaire par addition de potasse à 50 p.100) et après 12 heures de repos, on verse la suspension dans un grand volume d'eau froide contenant quelques gouttes d'acide sulfurique pur : l'acidification provoque la floculation de l'acide humique méthylé. On laisse décanter et on sépare la phase humique par centrifugation. On recommence la méthylation 3 fois successives. Finalement, on lave le produit avec HCl dilué au 1/10° pour éliminer l'excès de réactif et en même temps pour obtenir une bonne floculation de la substance humique, puis à l'eau distillée jusqu'à disparition de toute trace d'HCl.

c) Détermination de l'indice de méthoxyle

1°- Méthode indiquée dans la Pharmacopée Française (48)

Le principe est le suivant :

La substance à analyser, renfermant dans sa molécule une ou plusieurs fonctions méthoxyle $-OCH_3$ est attaquée par l'acide iodhydrique concentré et bouillant qui scinde les éthers et les esters avec production d'iodure de méthyle volatil. Ce dernier est alors entraîné, après passage dans une so-

lution aqueuse de phosphore rouge (qui retient éventuellement les vapeurs de HI) par un courant de gaz inerte (azote ou dioxyde de carbone) dans deux absorbeurs montés en série et contenant une solution alcoolique de nitrate d'argent $\frac{N}{5}$. L'iodure de méthyle est alors décomposé et on titre le nitrate d'argent en excès à l'aide d'une solution $\frac{N}{10}$ de thiocyanate d'ammonium.

Il faut noter, que cette méthode est inemployable dans le cas de produits soufrés qui donnent des résultats erronés par excès. Notre acide humique ne renfermant environ que 0,4 p.100 de soufre (p. 32), cette remarque n'est pas valable dans nos dosages.

En appliquant cette méthode, nous avons remplacé le chauffage au gaz par un chauffage électrique plus doux et plus maniable. La température atteinte est toujours restée comprise entre 160 et 200°C, la durée de chauffage ne dépassant pas 2 heures.

Les prises d'essai, pesées dans du papier à cigarette, sont introduites dans le ballon contenant 1 ou 2 cm³ de diméthylformamide (que nous désignerons désormais par le symbole D.M.F.) afin de faciliter leur dispersion car les produits sont presque toujours insolubles dans l'eau.

De plus, il nous a fallu souvent recourir à un anti-moussant et le meilleur de ceux-ci s'est trouvé être la paraffine utilisée à la dose de quelques centigrammes.

Cette méthode simple ne nous a pas donné de bons résultats, car elle semble manquer de sensibilité, surtout en ce qui concerne les acides humiques initiaux à faible indice de méthoxyle.

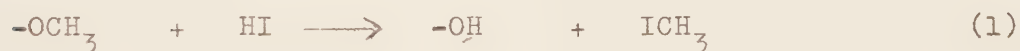
De plus, les résultats obtenus n'étaient pas toujours constants. Nous l'avons donc abandonnée rapidement.

2°- Méthode de ZEISEL modifiée par VIEBÖCK et BRECHER
(in 47)

Cette méthode très sensible nous a toujours donné de bons résultats quel que soit l'échantillon étudié et nous n'avons pas eu à déplorer les difficultés d'emploi de l'appareil précédent.

- Principe

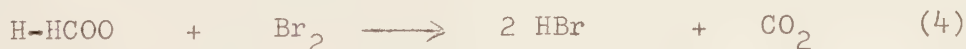
Dans un premier temps, HI réagit sur $-\text{OCH}_3$ avec formation d'iodure d'alcoyle volatil entraînable par un courant gazeux :



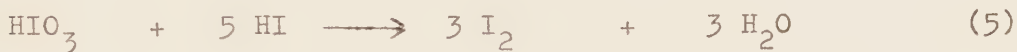
Les impuretés, et notamment HI en excès, sont retenues par un laveur contenant une solution de thiosulfate de sodium et de sulfate de cadmium et dont on vérifie qu'elle contient encore du thiosulfate en fin d'expérience. L'iodure de méthyle réagit ensuite avec une solution aqueuse de brome pour donner finalement de l'acide bromhydrique et de l'acide iodique :



L'excès de brome est alors éliminé par addition d'acide formique et production de dioxyde de carbone :



L'acide iodique formé dans la réaction (3), est alors réduit par l'acide iodhydrique que l'on introduit sous forme du mélange : $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KI}$:



L'iode libéré est alors titré par une solution de thiosulfate de sodium $\frac{\text{N}}{20}$



- Appareillage

L'appareil en verre pyrex comporte 3 parties que l'on assemble par des rodages : un tube à réaction A, un laveur D, et un adsorbeur E. Le tube à réaction A est terminé par un rodage disposé de manière à éviter le contact de la partie rodée avec les réactifs. Deux tubes sont soudés sur le rodage, l'un B destiné au passage du gaz inerte se prolonge intérieurement jusqu'à 5 mm du fond du tube à réaction ; l'autre C est relié au laveur ; dans celui-ci pénètre le tube à dégagement. La partie inférieure du laveur, recourbée, reçoit la solution de lavage ; l'orifice est fermé par un bouchon de caoutchouc. Le laveur communique avec l'absorbeur E par un tube muni d'un rodage. L'absorbeur est un tube dans lequel est soudé intérieurement un tube d'amenée du gaz inerte. Un absorbeur du même type termine le montage. Pour notre part, nous avons ajouté un robinet à la partie inférieure de chaque absorbeur afin de faciliter l'évacuation du liquide absorbant et le lavage des absorbeurs.

- Réactifs

- Phénol cristallisé pur R.P.
- Phosphore rouge pur R.P.
- Anhydride acétique pur R.P.
- Thiosulfate de sodium pur R.P. en solution aqueuse à 50 g/l
- Sulfate de cadmium pur R.P. en solution aqueuse à 50 g/l
- Acétate de sodium en solution dans l'acide acétique anhydre à 10 g pour 100 cm³ (solution tampon)
- Brome exempt d'iode
- Acide formique pur R.P. en solution aqueuse à 80 p.100
- Acide sulfurique pur R.P. en solution aqueuse au 1/5°
- Iodure de potassium pur R.P. en solution aqueuse à 10 g/l
- Solution fraîche d'empois d'amidon à 2 g/l
- Solution aqueuse titrée de thiosulfate de sodium $\frac{N}{20}$
- Acide iodhydrique pur R.P. à 45 p.100

Nous avons purifié ce dernier par distillation dans un appareil à rectifier entièrement en verre, de façon à éliminer l'iode libre.

L'azote a été préféré comme gaz inerte au dioxyde de carbone (celui-ci pouvant présenter une certaine capacité réactionnelle).

- Mode opératoire

On introduit dans le laveur, à la pipette, 10 cm^3 du mélange à parties égales des solutions de sulfate de cadmium et de thiosulfate de sodium. On verse ensuite dans les absorbeurs un mélange de 10 gouttes de brome et de 10 cm^3 de solution tampon acéto-acétique. On introduit alors dans le fond du tube à réaction une prise d'essai de produit humique dont l'indice de méthoxyle doit correspondre théoriquement à 3 à 10 cm^3 de thiosulfate de sodium $\frac{N}{20}$. Après avoir lubrifié le rodage avec H_2SO_4 pur, on ajoute 1 à 2 cristaux de phénol, 3 gouttes d'anhydride acétique, un petit fragment de phosphore rouge, quelques centigrammes de paraffine et finalement 2 cm^3 de HI pur. Le tube à réaction est ensuite rapidement adapté sur l'appareil. On règle le débit d'azote à 1 ou 2 bulles par seconde et on chauffe le tube à réaction dans un petit bain de sable électrique que l'on porte à $150-160^\circ\text{C}$. Le débit gazeux est réglé une fois pour toutes quand l'ébullition de l'acide iodhydrique est devenue régulière. Nous avons vérifié, dans des essais préliminaires, sur des substances témoins, que la réaction était totale avec nos produits en expérience, en 50 minutes. On retire le bain de sable et on libère le tube à réaction. On s'assure que l'opération a été bien conduite en vérifiant que la solution contenue dans le flacon laveur est toujours limpide. Si un trouble est apparu, on vérifie qu'il reste encore du thiosulfate de sodium en solution. Le contenu des absorbeurs est recueilli dans une fiole conique fermant avec un bouchon émeri, en ouvrant les robinets situés à la partie inférieure ; l'absorbeur est ensuite rincé avec quelques cm^3 d'eau distillée que l'on joint à la liqueur recueillie précédemment. On ajoute encore 1 g d'acétate de sodium cristallisé, et on décolore la liqueur par addition ménagée d'acide formique. On en ajoute en-

core 2 à 3 gouttes en excès après décoloration. On introduit finalement 4 cm³ de solution d'iodure de potassium et 2 cm³ d'acide sulfurique dilué et on abandonne 5 minutes au repos et à l'obscurité, la fiole étant bouchée. L'iode libéré est titré au moyen de la solution de thiosulfate de sodium $\frac{N}{20}$ et on termine le dosage en présence d'empois d'amidon.

Les essais à blanc effectués ont toujours donné des résultats inférieurs ou égaux à 0,2 cm³ de thiosulfate de sodium $\frac{N}{20}$ ce qui correspond dans nos essais à une variation de 0,8 à 9 mEq-g suivant que l'on opère avec l'acide humique initial ou totalement méthylé.

- Expression des résultats

Si n représente la valeur trouvée et n' la valeur de l'essai à blanc exprimées en cm³ de thiosulfate de sodium $\frac{N}{20}$, le taux des fonctions $-OCH_3$ dans la prise d'essai p mg est égal à :

$$a = \frac{31 (n - n') \cdot 0,05}{6 \cdot 1000}$$

et pour 100 g d'acide humique séché à 55°C :

$$a = \frac{31 (n - n') \cdot 0,05 \cdot 100\,000}{6 \cdot 1000 \cdot p}$$

Afin d'avoir des résultats comparables à la valeur de la capacité de fixation des cations, nous exprimons également ce résultat en mEq-g de fonction méthoxyle pour 100 g (une fonction $-OCH_3$ valant évidemment dans notre cas un équivalent - gramme). Le calcul devient alors :

$$a = \frac{(n - n') \cdot 0,05 \cdot 10^5}{6 \cdot p} \quad \text{mEq-g p.100 g de produit humique}$$

Avant d'entreprendre nos essais sur les produits humiques, nous avons voulu tester la méthode et nous avons déterminé la précision des mesures par une série d'essais sur une substance méthoxylée pure R.P. telle que la vanilline ou hydroxy-4 méthoxy-3 benzaldéhyde de masse moléculaire égale à 152 :

Poids de vanilline mis en oeuvre (exprimé en mg)	Poids de vanilline trouvé par dosage (exprimé en mg)
24,15	23,30
25,56	25,20
24,30	23,58

Ainsi, nous voyons d'après ces résultats que l'erreur relative est inférieure ou égale à 3,5 p.100 pour des prises d'essai de 20 mg environ.

Il faut noter enfin, que les remarques faites lors de la description de la première méthode concernant la pesée et l'antimoussant restent valables pour cette méthode.

Ici, cependant, les résultats nous ont montré que le D.M.F. amenait une erreur par défaut sur le résultat et nous avons dû renoncer à utiliser ce produit pour disperser nos acides humiques.

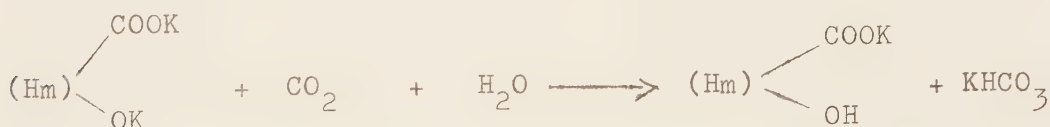
En conclusion, la méthode de ZEISEL modifiée par VIEBÖCK et BRECHER nous paraît suffisamment exacte et sensible pour nous renseigner sur les indices de méthoxyle de nos diverses préparations.

B - DOSAGE DES FONCTIONS -COOH ET -OH PAR LA METHODE DE FUJII

Nous avons étudié, toujours dans le but de déterminer la part prise dans l'échange des cations par les divers groupements fonctionnels de l'acide humique, une méthode publiée récemment par FUJII (21) qui permettrait de doser séparément et sur un même échantillon, les groupes carboxyles et les groupes hydroxyles phénoliques sans avoir recours à la méthylation.

Dans un premier temps, le potassium se substitue à l'hydrogène de ces fonctions au cours de leur neutralisation par la potasse alcoolique en gros excès ; après séparation des deux phases, la quantité de base n'ayant pas réagi, est déterminée par HCl titré.

La fraction humique remise en suspension dans l'alcool à 88° est traitée ensuite pendant 6 à 7 heures par le dioxyde de carbone. Par la force de l'acidité de celui-ci, située entre celle de la fonction -COOH et celle de la fonction -OH, l'hydrolyse affecte seulement les dérivés phénoliques et régénère l'hydroxyle -OH ; KHCO_3 formé est dosable par HCl titré :



Mode opératoire - Calculs

On part d'une prise d'essai p allant de 0,15 à 0,20 g d'acide humique que l'on met en suspension dans 25 cm³ de potasse $\frac{\text{N}}{10}$ dans l'éthanol à 95°. On laisse en contact pendant 24 heures et on centrifuge. On décante le liquide surnageant et on effectue 3 lavages avec 10 cm³ d'éthanol absolu que l'on

joint à la solution décantée initialement. On titre alors la solution par $\text{HCl } \frac{N}{10}$ en présence de bleu de bromophénol (en solution aqueuse à 0,1 p.100). On trouve $N \text{ cm}^3$. On remet ensuite le culot en suspension dans 40 cm^3 d'éthanol à 88° , puis on fait barboter du dioxyde de carbone pendant 6 à 7 heures. On centrifuge et on lave 3 fois avec de l'éthanol à 85° . La solution décantée et les solutions de lavage sont réunies et titrées par $\text{HCl } \frac{N}{10}$ en présence de bleu de bromophénol. On trouve $n \text{ cm}^3$.

Il est recommandé d'effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions que l'essai pour chacune des deux parties du dosage, ce qui nous fournit les nombres N' et n' .

Dans la première partie, la capacité de fixation des ions K^+ exprimée en mEq-g p.100 g de produit humique séché à 55°C :

$$\frac{(N' - N) \cdot 10}{p}$$

Pour les seules fonctions hydroxyle phénolique, nous avons :

$$\frac{(n' - n) \cdot 10}{p}$$

toujours exprimée en mEq-g de produit humique séché à 55°C .

Cette méthode présente le gros avantage d'être très simple. Mais nous pensions a priori que la technique employée par FUJII pour neutraliser l'acide humique (une seule addition de base suivie de 3 lavages) risquait de ne pas nous fournir un produit entièrement neutralisé. C'est bien ce que nous avons constaté (p. 95). Cependant, il reste que le rapport $\frac{-\text{OH}}{-\text{COOH}}$ obtenu grâce à cette méthode peut fournir des valeurs intéressantes.

C - DOSAGE DES FONCTIONS -OH PAR LA METHODE DE ROBINSON ET COLL.

Nous avons ensuite cherché à doser uniquement les seules fonctions hydroxyles phénoliques contenues dans H(Hm).

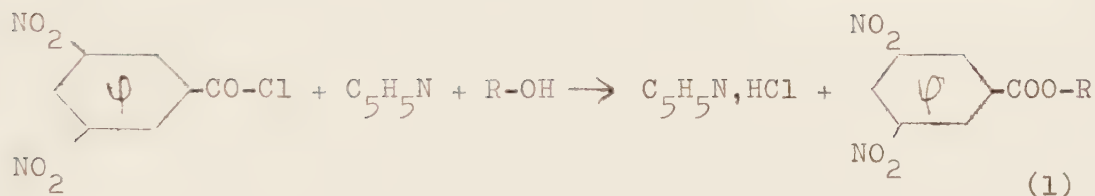
Pour cela, nous avons tenté d'adapter à l'acide humique des méthodes déjà utilisées et donnant de bons résultats pour le dosage de substances organiques bien définies et moins complexes que nos produits.

Ordinairement, lorsque l'on désire doser les fonctions -OH, on s'adresse à l'acétylation au moyen de réactifs variés (15, 20, 26, 42, 55, 56, 57). Ce procédé s'est révélé être en ce qui concerne les acides humiques d'application très délicate et donnant souvent des résultats d'interprétation difficile, car le réactif acétylant reste adsorbé sur H(Hm) et doit être éliminé tant bien que mal grâce à de nombreux lavages et même plusieurs entraînements à la vapeur.

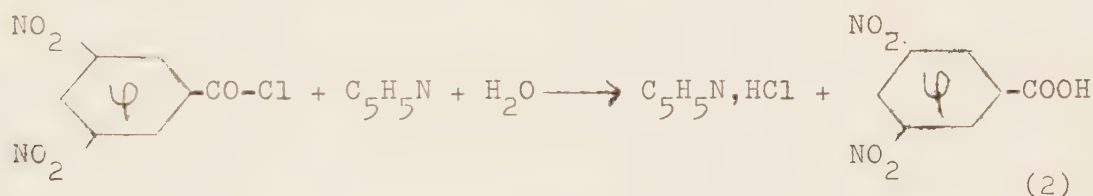
C'est pourquoi, nous lui avons préféré une méthode alliant les dosages chimiques et la potentiométrie en milieu non aqueux, méthode publiée par ROBINSON et coll. (52) afin de déterminer la pureté des corps à fonction alcool ou phénol. Cette méthode utilise la réaction rapide et quantitative du chlorure de 3-5 dinitrobenzoyle en solution dans la pyridine sur les groupes hydroxyles organiques. Cette réaction est suivie d'un dosage potentiométrique ou volumétrique.

a - Principe

Le chlorure de 3-5 dinitrobenzoyle en solution dans la pyridine réagit sur un corps présentant une fonction -OH libre, selon l'équation :



L'excès de chlorure de 3-5 dinitrobenzoyl qui n'a pas réagi, est alors hydrolysé :



Il reste à titrer au moyen d'une liqueur alcaline, le chlorure de pyridinium, l'acide 3-5 dinitrobenzoïque et l'ester 3-5 dinitrobenzoïque qui se sont formés.

Le chlorure de pyridinium et l'acide 3-5 dinitrobenzoïque sont des acides relativement dissociés dans un milieu non aqueux et leur neutralisation correspond à la première inflexion de la courbe de neutralisation obtenue. De plus, la coloration du mélange passe du jaune au rouge au moment où le premier point d'inflexion est atteint, ce qui peut permettre un dosage volumétrique.

L'ester 3-5 dinitrobenzoïque, au contraire, est dosé comme un acide faible représenté par la deuxième inflexion de la courbe.

En définitive, le dosage peut se faire de 3 manières :

- volumétrique en appréciant le changement de coloration comme fin de réaction ;

- potentiométrique jusqu'à la première inflexion ;
- potentiométrique en utilisant les 2 inflexions.

L'apparition de la coloration rouge au sommet de la première inflexion n'est pas encore complètement expliquée : il apparaît probablement un corps de structure quinoïque semblable à ceux décrits par CANBACK (7) et PORTER (50) lors de l'étude de dérivés nitrés du noyau benzénique.

b - Réactifs

- Pyridine pure MERCK
- Chlorure de 3-5 dinitrobenzoyle pur U.C.B.
- Dans la méthode originale, les auteurs effectuent la titration avec une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium $\frac{N}{5}$ dans le mélange benzène-méthanol à 7 pour 1 ; nous avons employé, soit une solution de soude $\frac{N}{5}$ dans l'isopropanol, soit une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium $\frac{N}{5}$ dans la pyridine.

Afin d'obtenir un débit régulier, nous avons effectué le dosage avec une burette automatique "Metrohm".

Les mesures ont été faites avec un potentiomètre-pH mètre "22 RADIOMETER" et l'enregistrement effectué sur le GRAPHIRAC "SEFRAM". Sur les courbes de titration, les mV sont placés en ordonnées tandis que les abscisses correspondent aux cm^3 de liqueur titrante versée.

c - Mode opératoire

Nous préparons extemporanément 250 cm^3 d'une solution fraîche de chlorure de 3-5 dinitrobenzoyle $\frac{M}{5}$ dans la pyridine pure MERCK et avons soin de conserver cette solution à l'abri de la lumière et surtout de l'humidité. Pour chaque sé-

rie de dosages, nous effectuons un essai à blanc et un essai avec une substance étalon telle que l' α ou le β -naphtol pur MERCK. La technique est la suivante : la prise d'essai renfermant environ 0,4 à 0,8 mEq-g de fonction -OH est de 0,06 g d' α ou de β -naphtol et de 0,130 à 0,300 g d'acide humique ; elle est introduite dans un erlen bouchant à l'émeri et additionnée de 4 cm³ exactement mesurés de solution de 3-5 dinitrobenzoyle ; on agite doucement pour dissoudre et on laisse reposer à la température ordinaire et à l'obscurité (le temps de repos est en général de 15 minutes pour l' α ou le β -naphtol et peut varier de 1 heure à 2 jours pour les produits humiques); on ajoute ensuite 7 à 10 gouttes d'eau pour hydrolyser ; l'essai à blanc est préparé dans les mêmes conditions en ajoutant l'eau dans la solution de chlorure de 3-5 dinitrobenzoyle.

1) Dosage volumétrique :

On ajoute 40 cm³ de pyridine au mélange réactionnel, on porte au voisinage de l'ébullition et on titre après refroidissement par une solution de soude $\frac{N}{5}$ dans l'isopropanol ou par l'hydroxyde de tétrabutylammonium $\frac{N}{5}$ dans la pyridine sous courant d'azote, jusqu'à coloration rouge et en plaçant la pointe de la burette dans la solution à doser.

L'essai à blanc est effectué dans les mêmes conditions.

2) Dosage potentiométrique :

On ajoute 25 cm³ de pyridine au mélange réactionnel, on chauffe au voisinage de l'ébullition et on refroidit. On transvase dans un erlen et on rince avec 2 fois 10 cm³ de pyridine. On titre alors sous atmosphère d'azote en versant la liqueur titrante jusqu'à ce que la première inflexion apparaisse sur la courbe de titration enregistrée.

3) Dosage potentiométrique total :

On verse ici la liqueur alcaline jusqu'à la seconde inflexion ce qui correspond à la deuxième réaction indiquée plus haut.

d - Calculs - Expression des résultats

Ici, a mEq-g de chlorure de 3-5 dinitrobenzoyle réagissant avec x mEq-g de fonctions $-OH$, fournissent x mEq-g de chlorure de pyridinium et x mEq-g d'ester 3-5 dinitro benzoïque (réaction 1). L'hydrolyse de l'excès de réactif fournit $(a-x)$ mEq-g de chlorure de pyridinium et $(a-x)$ mEq-g d'acide 3-5 dinitrobenzoïque (réaction 2).

Le titrage par la liqueur alcaline à la première inflexion (ou au changement de couleur) détermine le chlorure de pyridinium et l'acide 3-5 dinitrobenzoïque soit $(2a-x)$ mEq-g acide en tout. De la première à la seconde inflexion, il détermine l'ester seul, soit x mEq-g.

Dans l'essai à blanc, $x=0$, donc les 2 inflexions sont confondues et ainsi la différence entre l'inflexion du blanc et la première inflexion de l'essai permet également de déterminer l'ester seul $2a - (2a-x) = x$ mEq-g.

Disons tout de suite que cette méthode ne nous a pas donné les résultats escomptés.

Avec l' α ou le β -naphtol, les seuls résultats valables obtenus correspondent à la mesure du volume de réactif titrant nécessaire pour passer de la première à la seconde inflexion. La coloration rouge décrite par ROBINSON et coll. n'apparaît jamais exactement au moment où l'inflexion s'inscrit sur le diagramme.

Contrairement aux chiffres publiés par les auteurs, nos résultats comportent toujours une certaine erreur :

α - naphтол	{ mis en expérience	0,605	0,454	0,785	0,890	0,408
	{ trouvé	0,618	0,479	0,858	0,970	0,471
	{ erreur p.100 en excès	2	5,5	7	9	15,2

Si bien que les espoirs que nous fondions sur cette méthode ont été partiellement déçus.

D - DOSAGE DES FONCTIONS -COOH SEULES

Jusqu'à présent, nous avons décrit et discuté les méthodes chimiques qui doivent nous permettre de doser, à la fois les fonctions -COOH et -OH, ou encore les seules -OH. Nous avons ensuite cherché à déterminer uniquement les fonctions -COOH. Cette étude a été faite grâce à 2 méthodes principales :

- Titration directe de l'acidité carboxylique (37)
- Essai de décarboxylation de l'acide humique et détermination de la capacité de fixation de cations après départ des fonctions -COOH.

Nous allons envisager successivement les 2 méthodes.

a) Titration directe de l'acidité carboxylique : cette méthode a été proposée par LYNCH et coll. (37). Elle présente l'intérêt d'une grande simplicité, mais nous verrons plus loin que les résultats sont presque toujours aberrants.

On chauffe sous réfrigérant à reflux pendant 4 heures une prise d'essai exactement pesée d'acide humique en présence d'une solution aqueuse d'acétate de sodium environ 3N, contenant

une petite quantité d'acide acétique pur. Malheureusement, cette petite quantité d'acide acétique n'est pas déterminée avec précision par les auteurs, si bien que pour chaque substance humique, il a fallu essayer divers volumes de HCH_3COO pur R.P.

Après refroidissement, le mélange est filtré, complété à 100 cm^3 et une partie aliquote (10 cm^3) est titrée par la soude $\frac{\text{N}}{10}$ en solution aqueuse en présence de phénolphtaléine. La réaction doit s'écrire en théorie :



les fonctions $-\text{OH}$ n'intervenant pas sans doute par suite du pH relativement peu acide du mélange en réaction. On détermine les fonctions $-\text{COOH}$ en déduisant de l'acidité totale obtenue dans le mélange l'acidité due à HCH_3COO ajouté initialement.

Les auteurs précisent que les résultats sont reproductibles à 3 p.100 près. Il est probable que l'addition initiale d'acide acétique a pour but d'obtenir un milieu acide permettant la floculation de l'acide humique, tandis que le mélange acéto-acétique permet de maintenir l'acidité à une valeur relativement faible de façon à ce que seules les fonctions $-\text{COOH}$ soient neutralisées. Cependant, on peut penser que la réaction écrite ci-dessus est d'autant plus limitée qu'il existe plus d'ions H^+ dans le mélange initial. C'est pourquoi, cette méthode apparaît a priori peu recommandable. Nous avons cependant tenu à la citer et à l'expérimenter.

b) Essais de décarboxylation

Nous avons cherché finalement à décomposer les fonctions $-\text{COOH}$, afin d'obtenir un produit ne comportant plus que des fonctions $-\text{OH}$.

De nombreux auteurs, en particulier DEUEL et coll. (10, 11) et DUBACH (16) ont traité dans ce but divers acides humiques ou acides uroniques. Ils ont même pensé à employer ce procédé comme détermination quantitative des acides uroniques du sol.

Contrairement à certains résultats antérieurs (22), MARTIN (39) a pu montrer que la seule action de la chaleur jusqu'à 250°C sur nos acides humiques ne permet pas la décomposition des fonctions -COOH. Ce n'est qu'à température supérieure que le produit perd ses propriétés adsorbantes en se décomposant progressivement. Nous avons donc tenté d'éliminer les fonctions -COOH à une température moyenne mais en présence de catalyseurs de décarboxylation.

A la suite des travaux de DEUEL et coll. (10, 11) et de DUBACH (16), nous avons tout d'abord utilisé HCl à des températures et des concentrations variables.

Nous avons ensuite utilisé le paraperiodate de sodium $\text{Na}_3\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_6$ ou le métaperiodate de potassium KIO_4 ainsi que le tétracétate de plomb, réactif déjà utilisé par MEYER (43) ; DUBACH (16) emploie également le chromate ou le carbonate cuivrique à des concentrations élevées.

Enfin, dans une dernière étape, nous avons chauffé des suspensions de produits humiques additionnées de "catalyseurs", à l'autoclave afin d'atteindre des températures élevées.

Dans chaque essai, la capacité d'échange de l'acide humique a été déterminée avant et après chauffage.

I) Essais de décarboxylation en présence d'HCl

Nous chauffons 10 g d'acide humique pendant 6 heures sous réfrigérant à reflux en présence de 100 cm³ de diverses

solutions aqueuses d'HCl pur R.P. Le mélange final contient de 1 à 30 cm³ d'HCl fumant pour 100 cm³ de solution suivant les essais, et les températures d'ébullition vont de 100 à 105°C. Le chauffage est effectué au bain de paraffine. Après refroidissement, le produit humique est recueilli, lavé, séché et sa capacité d'échange déterminée.

2) Essais de décarboxylation en présence de periodates alcalins ou de tétracétate de plomb

Les quantités de ces sels mises en jeu sont considérables et parfois supérieures à celle de la substance à traiter; les lavages sont de ce fait longs et difficiles ; aussi, il a fallu bien souvent avoir recours à l'électrodialyse pendant plusieurs semaines pour débarrasser le produit final de l'excès de réactif.

- Emploi du paraperiodate trisodique Na₃H₂IO₆

10 g de H(Hm) sont mis en suspension dans 100 cm³ d'eau distillée contenant 20 g de ce sel et le tout est porté à l'autoclave "PROLABO" de 125 cm³ de capacité, à 130°C environ pendant 2 heures. Après refroidissement, on lave le produit et on le soumet à l'électrodialyse.

- Emploi du métaperiodate de potassium KIO₄

Nous avons employé ce sel parallèlement au précédent en espérant diminuer la longueur des lavages car il est plus soluble dans l'eau que le paraperiodate trisodique (33). La suspension aqueuse de H(Hm) à 10 g p.100 cm³ est additionnée de 16,5 g de KIO₄ et chauffée au bain d'huile à 100-102°C pendant 2 heures. L'excès de réactif est alors éliminé et le produit est finalement lavé à l'aide de H₂SO₄ dilué à 1/100°.

- Emploi du tétracétate de plomb $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$

C'est ce sel qui nous a donné les meilleurs résultats et avec lequel nous avons fait le plus grand nombre d'essais. On l'emploie à parties égales avec l'acide humique - 10 g - en suspension dans 200 cm^3 d'eau. On place à l'autoclave à des températures allant de 130 à 400°C pendant 2 heures. On lave ensuite à l'aide d'une solution de HNO_3 1/100° afin d'éliminer l'excès de plomb et enfin, on électrodialyse pour éliminer l'excès d'acide.

En définitive, nous pensons que ces 5 méthodes, choisies parmi les nombreuses techniques décrites par les chercheurs, qu'ils soient analystes, chimistes organiciens, géochimistes ou pédologues, doivent nous permettre d'explorer le comportement de nos acides humiques vis-à-vis des cations susceptibles d'être fixés sur ce substrat naturel.

On a pu voir que ces méthodes sont délicates et parfois longues. A priori, nous pensons qu'elles ne sont pas toutes parfaites. C'est pourquoi nous avons cherché à mener parallèlement des recherches comportant des dosages physico-chimiques : potentiométriques, conductimétriques, de nos acides humiques. Ces dernières méthodes sont sans doute d'une application plus facile ; nous avons cherché à déterminer si leurs résultats concordent avec ceux des méthodes chimiques.

METHODES PHYSICO-CHIMIQUES

Après avoir étudié, grâce aux méthodes chimiques précédemment décrites, diverses fonctions de l'acide humique présentant un atome d'hydrogène échangeable, nous avons tenté de déterminer ces mêmes fonctions par dosage direct. Il n'est pas question de doser l'acide humique en solution aqueuse grâce à une solution titrée alcaline en présence d'indicateurs colorés, car la couleur naturelle de l'acide humique masque totalement celle de l'indicateur. De plus, la dissociation des fonctions acides dans $H(Hm)$ est bien trop faible pour que la réaction soit rapide et totale dans ces conditions. Aussi, nous sommes nous tournés vers les méthodes potentiométriques ou conductimétriques, comme d'autres auteurs l'avaient déjà fait à propos de produits naturels.

Les acides humiques contenant au moins 2 sortes de fonctions acides, des groupes carboxyliques et hydroxyles phénoliques, on doit les considérer comme des polyacides-phénols (12, 13). De nombreuses techniques potentiométriques ont été proposées dans la littérature pour doser séparément ces groupements mais les résultats varient fortement avec la méthode choisie (1). Ce fait sera dû aux différences d'adsorption des réactifs sur l'acide humique et aux solubilités très variables des produits formés. Il est donc nécessaire de choisir des conditions strictes facilitant la dispersion de l'acide humique et l'ionisation des fonctions acides.

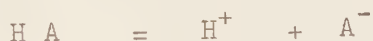
Deux procédés ont été utilisés : le titrage potentiométrique en milieu aqueux ou anhydre et le titrage conductimétrique dans les mêmes conditions.

A - DOSAGES POTENTIOMETRIQUES

a) Principe

Nous allons rappeler brièvement les conditions et les caractéristiques de ces dosages.

Les corps manifestant des propriétés acides cèdent des protons : H^+



La force de l'acide peut alors se mesurer par la valeur de la constante K :

$$K = \frac{(H^+) \cdot (A^-)}{(H A)} \quad H^+ = \text{activité du proton } H^+$$

La constante K permet de classer les corps selon une échelle aux extrémités de laquelle se trouvent les corps les plus acides (ou les moins basiques) d'un côté, et les corps les plus basiques (ou les moins acides) de l'autre. Cependant, la valeur de la classification obtenue est relative : un corps pris isolément ne peut manifester de propriétés acides ou basiques, son caractère fonctionnel ne prend effet que lorsqu'il est mis en présence d'un autre composé.

Les réactions acide-base sont connues depuis longtemps. En réalité, on doit les considérer comme des systèmes ternaires, comprenant le corps à propriétés acides, celui à propriétés basiques, et le solvant. Celui-ci joue un rôle plus important que celui de simple véhicule, il prend part à la réaction par solvolysse, c'est-à-dire par dissociation des réactifs qu'il dissout. Selon la valeur de la constante diélectrique du

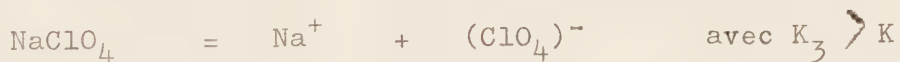
solvant, l'ionisation des corps dissous est plus ou moins grande, et il y a réaction des ions formés avec les ions dûs à la dissociation du solvant lui-même.

Soient deux solutions, l'une d'acide perchlorique, l'autre d'acétate de sodium dans l'acide acétique anhydre.

Si K_I est le coefficient de dissociation de l'acide perchlorique et K celui de l'acide acétique, avec $K_I \gg K$, dans cette solution, nous n'aurons pratiquement que les constituants suivants : H^+ , $(ClO_4)^-$ et HCH_3COO ; l'acide perchlorique est acide vis-à-vis de l'acide acétique.

Si K_2 est le coefficient de dissociation de $NaCH_3COO$ nous avons pour la seconde solution : $K_2 \gg K$ et le système ne contient pratiquement que : Na^+ , $(CH_3COO)^-$ et HCH_3COO ; l'acétate de sodium est basique vis-à-vis de l'acide acétique.

Le mélange des 2 solutions donne lieu à la réaction de l'acide perchlorique sur l'acétate de sodium dans l'acide acétique anhydre : les ions H^+ et $(CH_3COO)^-$ se combinent pour respecter l'équilibre régit par la valeur de K pendant que Na^+ et $(ClO_4)^-$ font de même :



Il y aura équivalence lorsque le nombre des moles de $HClO_4$ sera égal à celui de $NaCH_3COO$ et la détermination de ce point peut s'opérer par les moyens de **détection** habituels et dans les cas favorables à l'aide d'indicateurs colorés.

Il faut noter de plus, que la force des acides augmente avec la basicité du solvant et avec la solvatation des ions donc avec la constante diélectrique de celui-ci. Les solvants ayant un grand pK ($D.M.F.$ et HCH_3COO) permettent le dosage

d'acides et de bases très faibles. Le D.M.F. semble d'ailleurs être actuellement, d'après TEZE et SCHAAL (63), grâce à sa large échelle d'acidité et à son fort pouvoir solvant, un excellent milieu pour le titrage analytique de nombreux composés organiques et minéraux. Les auteurs précisent que le D.M.F. ne présente pas de propriétés acides en solution aqueuse et indiquent grâce à des mesures faites à partir d'une pile de leur fabrication, les domaines d'utilisation des différentes électrodes lorsque le D.M.F. est utilisé comme solvant. Les meilleures se trouvent être l'électrode de verre et l'électrode de platine anodisée par électrolyse qui couvrent à elles deux pratiquement toute l'échelle des pH ordinaires.

Plus récemment, REYNOLDS et coll. (51) ont préconisé l'emploi de diméthylmyristamide, diméthyllauramide et diméthylcapramide appelé "Hallcomid M-12". Nous n'avons pas pu nous procurer ce solvant.

b) Réactifs

En ce qui concerne les réactifs acides, l'acide perchlorique semble être le seul utilisé.

Les réactifs alcalins varient avec les auteurs; les plus utilisés sont les hydroxydes d'ammonium quaternaires (29) en solution dans les alcools tels que le t-butanol (41) ou des solutions de soude dans différents alcools.

Il faudra évidemment prendre garde à ce que les produits mis en réaction et le solvant lui-même soient le plus anhydre possible, car la présence d'eau diminue considérablement la sensibilité du dosage. De plus, le solvant doit être peu sensible à l'action du dioxyde de carbone atmosphérique.

Enfin, le choix des électrodes est souvent délicat : PELLERIN et DEMAY (46) indiquent les électrodes utilisées dans les cas de détermination protométriques dans HCH_3COO anhydre et dans le D.M.F. Ils proposent le schéma d'une burette légèrement modifiée dans nos travaux que nous avons utilisée.

En 1948, MOSS et coll. (44) ont effectué un titrage fractionné d'un mélange d'acide carboxylique et d'un phénol en utilisant pour solvant l'éthylène-diamine anhydre. A la suite de ces travaux, KATZ et GLENN (31) ont montré qu'il est possible de titrer les phénols dans un solvant hydrophobe : cette méthode permettrait donc de doser séparément le carboxyle et l'hydroxyle phénolique de l'acide humique.

Souvent, afin d'avoir une bonne réactivité, les acides humiques sont dissous dans le produit à réactions basique (ce qui permet une réaction complète) et l'excès d'alcali titré par un acide étalonné. Ainsi, récemment, CHATTERJEE et BOSE (8) et ROY (53) ont dosé des suspensions de divers acides humiques en utilisant des solutions étalonnées de LiOH , NaOH , KOH , Ba(OH)_2 et Ca(OH)_2 . Ils publient des courbes présentant de 1 à 3 points d'inflexion.

Quant à ARITA et coll. (1), ils ont titré potentiométriquement H(Hm) dispersé dans le D.M.F. à l'aide d'une solution de méthylate de sodium dans le mélange benzène-méthanol ; les électrodes sont toutes deux en platine, l'une plongeant dans le liquide titrant, l'autre dans le solvant. Grâce à cette méthode, les auteurs ont pu mettre en évidence 2 points d'inflexion dont le premier peut être comparé à celui obtenu avec de l'acide benzoïque titré dans les mêmes conditions et qui correspondrait donc au groupement $-\text{COOH}$; le second correspondrait aux hydroxyles phénoliques.

Enfin, récemment, van DIJK (12, 13) publie des résultats relatifs au titrage potentiométrique des acides humiques en solution aqueuse et non aqueuse. Les résultats ne semblent pas très satisfaisants, et pour l'auteur, le seul résultat positif est que le point d'équivalence est déterminé avec plus de précision en milieu non aqueux.

Sur la base de ces multiples observations souvent contradictoires, nous avons entrepris de mettre au point, un dosage potentiométrique des acides humiques en milieu aqueux d'abord en milieu non aqueux ensuite.

c) Mode opératoire et appareillage

I°- Potentiométrie en milieu aqueux

Des prises d'essai d'acide humique comprises entre 100 et 250 mg sont mises en suspension par agitation prolongée dans 60 cm³ de D.M.F. puis titrées par NaOH $\frac{N}{10}$ ou Ba(OH)₂ $\frac{N}{10}$ en solution aqueuse. La liqueur titrante a été ajoutée à intervalles réguliers (toutes les 3 minutes) par fraction variable. Les électrodes employées sont l'électrode de verre et l'électrode de platine. La force électromotrice est notée grâce au potentiomètre-pH mètre "22 RADIO-METER" puis la courbe est tracée point par point.

Les résultats obtenus grâce à cette technique ne nous ont pas paru satisfaisants. Ils correspondent certes à ceux que décrivent les auteurs qui ont dosé de cette façon les substances humiques. Cependant, ils nous semblent comporter une imprécision trop grande pour que la méthode potentiométrique directe en phase aqueuse puisse apporter des résultats certains.

2°- Potentiométrie en milieu non aqueux

Nous avons travaillé avec des électrodes, des solvants et des montages de plusieurs types.

- Nous avons d'abord essayé le titrage direct de l'acide humique par addition lente de réactif alcalin. Le solvant employé est le D.M.F. qui réalise un milieu anhydre dispersant aisément nos acides humiques. Mais le D.M.F. présente l'inconvénient de se carbonater et de s'hydrater à l'air ce qui diminue fortement la sensibilité des dosages potentiométriques par cette technique.

La suspension est en général préparée quelque temps avant le dosage et agitée doucement mais sans interruption depuis sa préparation jusqu'à la fin du dosage, grâce à un agitateur magnétique relié à la terre afin d'éviter les courants parasites.

La liqueur titrante est une solution de soude dans le méthanol ou l'isopropanol. Les électrodes sont l'électrode de verre et l'électrode au calomel-mercure avec pont de KCl ou LiCl et le potentiomètre est le même que précédemment. Nous avons également essayé d'employer une solution de baryte ou de magnésie dans l'isopropanol, afin d'obtenir un humate de métal divalent qui floccule rapidement. Malheureusement, de telles solutions sont inutilisables car le titre obtenu est trop faible, les hydroxydes métalliques correspondants se dissolvant peu dans l'alcool.

- Essais de dosage par retour : les conditions sont identiques à celles décrites dans la précédente méthode quant aux électrodes, à l'appareil de lecture et au liquide dispersif. On traite par des excès connus de solution titrée de soude dans l'isopropanol, 0,1 à 0,2 g d'acide humique dispersé

dans 10 à 70 cm³ de D.M.F., on agite 3 heures à l'agitateur magnétique afin de bien disperser l'acide humique, puis on ajoute 25 à 30 cm³ de solution de soude $\frac{N}{10}$ dans l'isopropanol. On décante le liquide surnageant dans le bécher de titration après une première centrifugation et on remet le culot en suspension dans quelques cm³ de D.M.F. On centrifuge à nouveau et on joint le liquide surnageant au premier. On recommence l'opération 2 fois successives ; on titre ensuite par retour à l'aide du potentiomètre cité plus haut (et en enregistrant la courbe) avec une solution d'acide perchlorique $\frac{N}{10}$ dans l'acide acétique anhydre.

Cette technique peut fournir de bons résultats, à condition que le mode opératoire soit respecté scrupuleusement.

- Enfin, en nous inspirant des techniques récemment publiées (46), nous avons effectué des montages qui, avec des burettes appropriées, permettent d'immerger une électrode dans la solution titrante.

L'électrode de verre trempe toujours dans le liquide titrant qui est soit une solution de soude environ $\frac{N}{10}$ dans l'isopropanol, soit une solution d'hydroxyde de tétrabutyl ammonium environ $\frac{N}{10}$ dans le n-propanol.

La burette employée est soit une burette de précision de 5 cm³ graduée au 1/50° de cm³ et dans ce cas l'électrode plonge dans le réservoir supérieur de celle-ci (figure 1 p. 80), soit une burette de 20 cm³ graduée au 1/10° de cm³ et comportant un réservoir latéral rempli de liquide titrant et dans lequel plonge l'électrode (figure 1 p. 80). Dans ce cas, le circuit entre les 2 électrodes n'est jamais coupé par un ou deux robinets comme c'est le cas avec une burette classique.

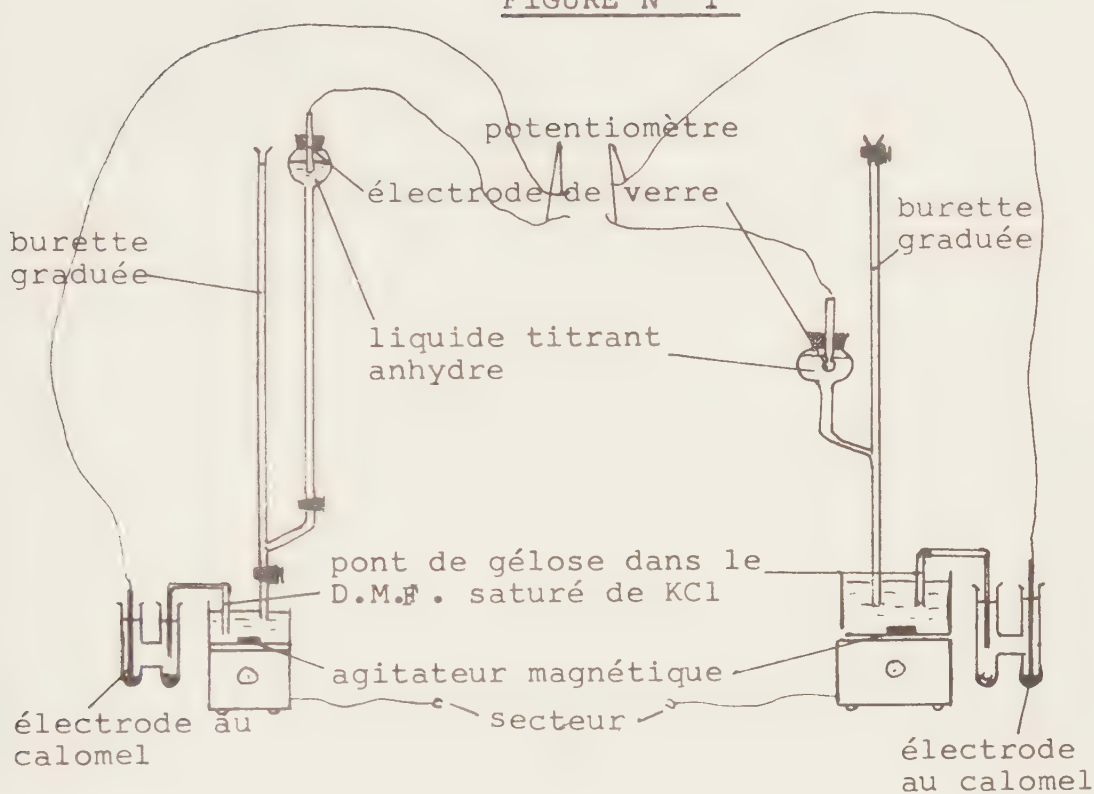
L'électrode de référence est une électrode au calomel préparée comme l'indique la figure 2 p. 80.

C'est un tube en H dont les deux branches se continuent au delà du tube de jonction latérale. Dans la partie A, on place quelques gouttes de mercure dans lequel plonge un fil de platine serti dans un tube de verre, le tout étant relié au potentiomètre au moyen d'un fil blindé. Le tube de verre est maintenu vertical en plaçant tout autour un coton hydrophile imprégné d'une solution saturée de calomel dans le D.M.F. obtenue par agitation prolongée. Au fond de la branche B, on dispose quelques cristaux de KCl puis on la remplit de D.M.F. saturé de KCl. Cette électrode est reliée à la solution à titrer au moyen d'un pont de gélose préparé avec du D.M.F. saturé de KCl.

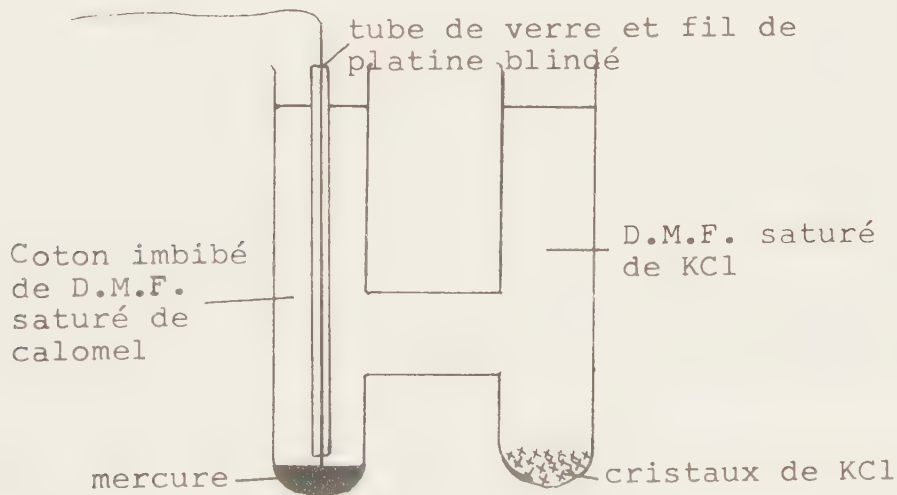
L'agitation est maintenue pendant toute la durée du dosage et l'ensemble de la burette est relié à la terre au moyen d'une toile de cuivre entourant le tout.

Comme dans les méthodes précédentes, les courbes sont tracées point par point après mesure faite à l'aide du potentiomètre déjà cité (p. 76), après chaque addition de $0,2 \text{ cm}^3$ de liqueur titrante, en portant en ordonnées la force électromotrice (exprimée en mV) et en abscisses le volume de solution titrée (en cm^3). Nous verrons plus loin (p. 106), que les résultats de ces différents dosages ont été décevants, les points d'inflexion obtenus sont peu nets ou bien les résultats ne sont pas reproductibles.

FIGURE N° 1



Montages potentiométriques



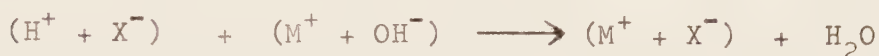
Electrode au calomel

FIGURE N° 2

B - DOSAGES CONDUCTIMETRIQUES

a) Principe

La titration conductimétrique d'un acide HX par une base MOH peut se représenter comme suit (36) :



Il y a alors remplacement de l'hydrogène de l'acide par le cation de la base. Cette méthode est basée sur le changement de conductance d'une solution à la suite d'une modification de sa composition ionique :

- soit que le nombre total des ions varie (certains d'entre eux passent à l'état de molécules non ionisées ou précipitent)
- soit que le nombre total des ions restant constant, les ions apparus aient des mobilités différentes de celles des ions réagissants. En effet, un ion se trouvant dans un champ électrique est soumis à une force électromagnétique : celle-ci lui communiquerait un mouvement uniformément accéléré s'il n'y avait pour le freiner les forces de frottement qui rendent sa vitesse rapidement uniforme.

On mesure en général la résistance de la solution directement grâce à un pont de Wheatstone comme on le ferait pour un conducteur métallique. Cependant, comme nous opérons ici dans une solution d'électrolytes, il faudra, (afin d'éviter les phénomènes de polarisation des électrodes) utiliser un courant de faible intensité et de fréquence aussi élevée que possible. On porte sur le graphique, la résistance en ordonnées (mesurée après chaque addition de réactif) et en abscisses le volume du réactif. La courbe obtenue, doit présenter un point d'inflexion chaque fois que la réaction a lieu en totalité.

b) Appareillage

Nous avons utilisé 2 appareils de caractéristiques différentes :

- Le PHILOSOPHE ou conductimètre "PHILIPS" à cellule de mesure comportant 2 électrodes de platine et utilisant un courant de 1000 cycles par seconde.

- Le conductimètre "TACUSSEL" employant un courant de 0,2 ampères et de 50 cycles par seconde. Ce dernier appareil plus sensible a toujours été utilisé par la suite et nous a toujours donné de bons résultats.

c) Mode opératoire

Les prises d'essai de H(Hm) sont comprises entre 100 et 300 mg (des prises d'essai de 250 mg nous ont toujours donné satisfaction).

Nous avons dosé : l'acide humique, l'acide humique formolé, l'acide humique formolé méthylé et quelques uns de leurs sels de baryum.

La prise d'essai est dispersée au départ, soit dans de l'eau distillée (70 cm^3), soit dans le D.M.F. (70 cm^3), soit enfin dans le mélange D.M.F.-eau (70 cm^3), afin d'obtenir suivant le produit étudié, la dispersion optimale. Dans le cas où l'acide humique est dispersé dans le D.M.F., nous avons étudié l'influence du temps de contact préalable entre H(Hm) et le D.M.F. en le faisant varier de 1 à 100 heures. Les résultats montrent que ce facteur n'intervient pas. La suspension est agitée doucement pendant toute la durée du dosage (qui peut durer plusieurs heures) au moyen d'un agitateur magnétique qui sera relié à la terre afin d'éviter les courants parasites.

Enfin, la suspension d'acide humique sera maintenue à température constante grâce à un bain d'eau à 20°C.

Les liqueurs titrantes utilisées sont la soude $\frac{N}{10}$, la baryte $\frac{N}{10}$ en solution aqueuse, la soude $\frac{N}{10}$ dans l'isopropanol et enfin le tricarbonatouranylate de sodium $\frac{N}{16}$ en solution aqueuse. Elles sont versées dans la suspension de H(Hm) à raison de 0,25, 0,5 ou même 1 cm³. Après chaque addition de liqueur titrante, on note la résistance de la suspension au moment où elle atteint une valeur constante, ce qui peut demander parfois une vingtaine de minutes, car certaines réactions sont lentes : en général, après chaque addition de réactif, la résistance baisse, puis remonte ensuite progressivement jusqu'à atteindre un maximum ce qui demande 5 minutes environ.

Les courbes sont tracées en portant en ordonnées la résistance exprimée en ohms et en abscisses la quantité de liqueur titrante exprimée en mEq-g.

De plus, pour tester la méthode, nous avons fait des essais (dans des conditions identiques à celles où sont dosés les acides humiques) avec des substances témoins telles que l'acide salicylique (qui se rapproche par ses fonctions carboxyles et hydroxyles phénoliques de notre acide humique) et le vétratol, qui est un diphénol dont les 2 fonctions hydroxyles phénoliques sont bloquées à l'état de groupements méthoxyles.

Les courbes de titration conductimétriques de l'acide salicylique dans le D.M.F. présentent un premier extremum très net qui fournit un résultat comportant au plus une erreur de 5 p.100 ; quant au second, il est beaucoup moins net et fournit une erreur pouvant aller jusqu'à 20 p.100.

Grâce à ces 2 dernières méthodes, nous sommes en possession d'un éventail assez varié de moyens de détermination des diverses fonctions de l'acide humique actives dans l'échange ionique.

Chaque méthode, tout en vérifiant les résultats précédemment acquis, apporte néanmoins des éléments nouveaux qui nous permettent d'atteindre le but que nous nous sommes fixés et nous pouvons seulement regretter de ne pas avoir trouvé la méthode idéale, sensible et rapide à la fois.

CHAPITRE DEUXIEME

-:-

RESULTATS OBTENUS

-:-

Les résultats que nous avons groupés dans ce chapitre sont le fruit d'un grand nombre d'essais effectués dans des conditions rigoureusement identiques à partir d'acides humiques extraits par la même méthode mais à des dates différentes.

Nous récapitulerons ensuite les résultats obtenus.

Ces résultats sont exprimés en milli-équivalents-gramme pour 100 g (mEq-g p.100 g) de produits humiques séchés à 55°C.

METHODES CHIMIQUES

Nous exposerons successivement les résultats fournis par:

- la détermination de l'indice de méthoxyle sur les divers produits humiques
- l'échange ionique grâce à l'ion uranyle
- la méthode de FUJII
- la méthode de ROBINSON et coll.
- la décarboxylation

A - ETUDE DES FONCTIONS DE L'ACIDE HUMIQUE INTERVENANT DANS
LA FIXATION CATIONIQUE GRACE A LA DETERMINATION DE
L'INDICE DE METHOXYLE

Les produits en expérience correspondent aux préparations
suivantes :

- Acide humique préparé en 1961 (Beillard) : $H(Hm)_1$
- Acide humique préparé en 1962 (Beillard) : $H(Hm)_2$
- Acide humique formolé préparé en 1962 (Beillard) $H(Hmf)_3$
- Acide humique formolé préparé en 1963 (Beillard) $H(Hmf)_4$

Sur chaque échantillon , nous déterminons la capacité de fixation des cations par la méthode de GLAESER (27) (tableau n°3, pp. 88 & 89 colonne 1) ; l'indice de méthoxyle (colonne 2) ; l'indice de méthoxyle après méthylation (colonne 3) ; l'indice de méthoxyle résiduel après saponification du produit méthylé, grâce à NaOH ou $Ba(OH)_2$ (colonne 4) ; la capacité de fixation des cations qui est régénérée par cette action (colonne 5).

Les résultats groupés dans le tableau n°3 pp. 88 et 89, appellent les remarques suivantes :

1°- Acide humique non formolé $H(Hm)_1$ et $H(Hm)_2$

a) La capacité d'échange des cations correspond à des valeurs constantes, 450 mEq-g. On doit admettre que ce résultat comporte une précision de ± 50 mEq-g, de nombreux essais l'ont montré.

b) Le taux des groupements $-OCH_3$ initiaux est très faible, surtout dans $H(Hm)_1$.

c) Tous les groupements fonctionnels présentant un atome d'hydrogène échangeable se méthylent et l'indice de méthoxyle résultant, après déduction de l'indice de méthoxyle initial, est compris entre 406,8 et 443,8.

d) Comme nous l'avons vu précédemment, nous pensons que l'action d'une solution alcaline sur H(Hm) totalement méthoxylé entraîne une hydrolyse immédiate des esters carboxyliques. Au contraire, les éthers méthyliques des fonctions phénols résistent totalement à l'hydrolyse. La colonne 4, c'est-à-dire l'indice de méthoxyle des produits méthoxylés et saponifiés, doit donc nous fournir le taux des seules fonctions -OH, soit 253,9 et 279,3 mEq-g pour 100 g de produit séché à 55°C.

e) D'autre part, la capacité d'échange ionique régénérée après hydrolyse doit nous fournir le taux des groupements -COOH, soit 220 et 330 mEq-g. La concordance entre les deux séries d'essais est moins bonne dans ce cas.

f) Enfin, la somme des valeurs correspondant respectivement aux fonctions -OH et -COOH doit être égale à la capacité d'échange ionique initiale : ceci se vérifie bien avec $H(Hm)_1$, mais conduit à une erreur par excès avec $H(Hm)_2$.

Il faut noter que chaque série d'essais correspond à 3 ou 4 mois de recherches, et que les chiffres donnés dans la colonne 5 comportent a priori une erreur 3 fois plus forte que les résultats de la colonne I et de la colonne 3 par suite des traitements que ces résultats nécessitent.

Nous pensons cependant pouvoir expliquer certains résultats aberrants de la façon suivante : il faut toujours songer que notre acide humique initial est un mélange de particules de tailles différentes dont les propriétés doivent dépendre de la

Tableau n°3 - Action de la méthylation,
(Résultats exprimés en

	1	2
Substance humique	Capacité de fixation ca- tionique initiale	Indice de méthoxyle initial
<u>H(Hm) 1</u>	410 - 440 - 450 - 475	12,3 - 12,8 - 12,9 12,9 - 13 - 13,2 - 14,5 - 14,6 - 15,1 - 15,5 - 15,7 -
Moyenne +	<u>443,7</u>	<u>13,7</u>
<u>H(Hm) 2</u>	450	19,8
Moyenne +	<u>450</u>	<u>19,8</u>
<u>H(Hmf) 3</u>	450 - 500	20,1
Moyenne +	<u>475</u>	<u>20,1</u>
<u>H(Hmf) 4</u>	385 - 400 - 400 - 469	18 - 19 - 21,7
Moyenne +	<u>413,5</u>	<u>19,5</u>

is de la saponification, sur nos acides humiques

q-g pour 100 g de produit séché à 55°)

3	4	5
Indice de méthoxyle après méthylation et déduction l'indice de méthoxyle initial	Indice de méthoxyle après méthylation et saponifica- tion et déduction de l'in- dice de méthoxyle initial	Capacité de fixa- tion cationique après saponifica- tion du produit méthylé
436,3 - 451,3	243,3 - 244,3 - 274,3	220
<u>443,8</u>	<u>253,9</u>	<u>220</u>
9,2 - 407,2 - 414,2	245,2 - 274,2 - 278,2 - 280,2 - 281,2 - 298,2 - 300,2 -	330 - 330
<u>406,8</u>	<u>279,6</u>	<u>330</u>
4,9 - 448,9 - 464,9 - 0,9 - 485,9 - 486,9 - 4,9 -	409,9 - 441,9 - 459,9 - 470,9 - 484,9 - 494,9 - 505,9 - 506,9 -	200 - 230 - 290
<u>472,4</u>	<u>471,9</u>	<u>240</u>
8,5 - 481,5 - 493,5 - 1,5 -	413,5 - 442,5 - 460,5 - 481,5 - 495,5 - 506,5 - 507,5 -	230
<u>488,7</u>	<u>472,5</u>	<u>230</u>

taille. Or les réactifs chimiques et surtout les solutions alcalines sont susceptibles de modifier la répartition des tailles des particules : nous en tirerons parti lors de nos mesures de viscosité. En effet, l'acide humique, traité par une base même en phase alcoolique puis soumis à la centrifugation, se sépare en 2 phases : un liquide dispersif contenant les particules les plus fines donc probablement les plus réactives, et un culot, en général peu important, contenant les particules les plus grossières. Donc les liqueurs s'enrichissent progressivement au cours des recherches, en produits relativement actifs, et ce phénomène pourrait peut-être rendre compte de certaines erreurs importantes présentes dans nos résultats, toujours erronés par excès.

Ce problème a bien entendu retenu tout notre attention et c'est pourquoi nous avons longuement testé nos méthodes d'analyse avant de tenir compte des résultats. Il nous apparaît que ceux-ci sont reproductibles et significatifs au moins dans chaque série d'essais.

D'autre part, toutes nos tentatives pour séparer les particules en fonction de leur taille ont donné un rendement dérisoire, même par emploi de la supercentrifugeuse "SHARPLES". L'acide humique semble se modifier lentement avec le temps et les traitements qu'il subit, mais ne livre pas plusieurs phases à l'analyse immédiate.

En conclusion, nous nous proposons de retenir les résultats suivants en ce qui concerne H(Hm):

- Capacité d'échange totale	450 $\pm$ 50 mEq-g	p.100 g de H(Hm) séché à 55°C
- Fonctions -OH	250 $\pm$ 25 mEq-g	
- Fonctions -COOH	200 $\pm$ 25 mEq-g	

2°- Acide humique formolé $H(Hmf)_3$ et $H(Hmf)_4$

a) L'indice de méthoxyle initial est voisin de celui de l'acide humique simple, en moyenne 19,5 et 20,1.

b) L'indice de méthoxyle de l'acide humique formolé et méthylé par contre est légèrement supérieur à celui de l'acide humique simple méthylé : 476 et 488,7 mEq-g. Ces résultats concordent bien avec la capacité d'échange initiale de $H(Hmf)_3$, moins bien dans le cas de $H(Hmf)_4$.

c) Mais ce qui caractérise nettement $H(Hmf)$, c'est que les valeurs correspondant aux fonctions $-COOH$ (colonne 5) nous paraissent intéressantes : 230 - 240 mEq-g, alors que les résultats de la colonne 4 qui devraient correspondre aux seules fonctions $-OH$, sont identiques aux valeurs de la capacité d'échange totale ou de l'indice de méthoxyle avant saponification !

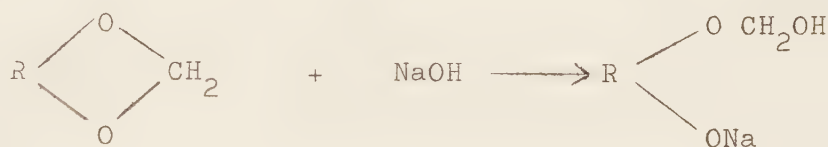
Cela semblerait indiquer que la saponification n'a pas lieu, et pourtant une capacité d'échange est réapparue grâce au traitement par la soude, et elle est très voisine de celle que nous trouvons avec $H(Hm)_1$ et $H(Hm)_2$ non formolés !

D'autres essais effectués en employant une solution de baryte à froid à la place de soude donnent des résultats très voisins : après action de la baryte, l'indice de méthoxyle est égal à 472 mEq-g p.100 g. Nous n'avons pu jusqu'à présent expliquer ce phénomène qui semble caractériser l'acide humique formolé. Les résultats ne proviennent certainement pas d'un mauvais lavage du produit ni de la présence de méthanol libre: des lavages supplémentaires ainsi qu'un chauffage du produit n'ont pas apporté de changement aux résultats, l'indice de méthoxyle étant toujours égal à 460-500 mEq-g p.100 g.

On pourrait penser que le méthanal crée de nouvelles fonctions méthylables ce qui est peu probable puisque la capacité totale de fixation des cations a une valeur normale et que l'indice de méthoxyle avant saponification recoupe très correctement la capacité d'échange ionique.

Ou encore l'action des solutions alcalines employées dans la saponification pourrait libérer de nouveaux groupements $-OCH_3$. Ceci est également très peu probable car une action prolongée de la soude sur l'acide humique initial ne modifie pas l'indice de méthoxyle.

Nous avons enfin pensé à la possibilité d'une réaction parasite impliquant des groupements méthyléniques créés par le méthanal :



Les ponts méthylènes qui s'ouvriraient au cours de la saponification ultérieure feraient apparaître une capacité d'échange sous forme de fonctions $-OH$ neutralisables par la soude indépendamment de la méthylation. Or l'indice de méthoxyle de H(Hm) effectué avant et après une saponification ne présente pas de différence significative :

Acide humique	Indice de méthoxyle exprimé en mEq-g p.100 g
- traité par le méthanal	28
- puis traité par NaOH en excès	18 - 19
- ou par $Ba(OH)_2$ en excès	22

Nos résultats ne concordent pas avec l'hypothèse de départ dans le cas de H(Hmf) et nous n'avons pu expliquer l'action du sulfate de méthyle sur H(Hmf) et par voie de conséquence les causes de ces résultats discordants.

Nous pouvons cependant résumer l'ensemble des résultats fournis par cette première méthode chimique de la manière suivante :

H(Hm) non formolé	250 $\pm$ 25 mEq-g p.100 g de fonctions -OH
contient :	200 $\pm$ 25 mEq-g p.100 g de fonctions -COOH

B - ETUDE DES PROPRIETES ADSORBANTES DE L'ACIDE HUMIQUE METHYLE ET SAPONIFIE : FIXATION DE L'ION URANYLE

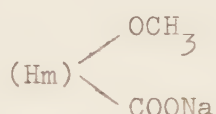
MARTIN (39) a montré que l'action du sulfate, du nitrate, ou de l'acétate d'uranyle sur H(Hm) ne permet jamais de saturer la capacité de fixation de ce produit. Dans les cas les plus favorables, l'acétate d'uranyle permet d'obtenir une fixation de 320 mEq-g d' $(\text{UO}_2)^{2+}$ p.100 g soit 70 p.100 de la capacité totale de fixation.

Ce résultat est facile à expliquer ; il provient du pH des solutions des réactifs uranifères qui est toujours trop faible pour permettre une saturation complète de la phase humique.

Nous nous étions demandé, si dans ce phénomène, les groupements -OH et -COOH intervenaient de la même façon : on pourrait en effet supposer que les fonctions -COOH les plus

dissociés, se satureraient d'abord et que les fonctions -OH seraient en grande partie responsables de la non saturation de H(Hm).

C'est pourquoi nous avons fait agir l'acétate d'uranyle sur H(Hm) méthylé puis saponifié, qui doit donc se comporter comme un échangeur uniquement carboxylique, de formule théorique :



les fonctions -OH étant bloquées grâce à la méthylation, les fonctions -COOH étant saponifiées et neutralisées par le cation correspondant à la base employée.

Nous avons fait agir de gros excès de solution aqueuse d'acétate d'uranyle (3000 mEq-g p.100 g) sur H(Hm) méthylé et saponifié. Après lavage, nous avons désorbé $(\text{UO}_2)^{2+}$ fixé grâce à HCH_3COO en solution aqueuse au 1/20 et nous avons dosé $(\text{UO}_2)^{2+}$ en le réduisant par l'hydrogène naissant puis en versant une solution titrée de $\text{MnO}_4\text{K} \frac{\text{N}}{20}$, ou encore par photocolorimétrie du complexe formé entre $(\text{UO}_2)^{2+}$ et l'arsénazo (39).

Les résultats obtenus montrent que les fonctions -COOH n'ont jamais été saturées dans les divers essais car nous trouvons :

167 - 168 - 171 - 177 mEq-g d'ions $(\text{UO}_2)^{2+}$ fixés pour 100 g de produit humique séché à 55°C. Si on estime que la capacité de fixation due aux seules fonctions -COOH est de 200 mEq-g p.100 g (p. 90), celles-ci se saturent à 85 p.100 environ.

Le résultat est un peu plus fort que ceux obtenus avec H(Hm) initial, lorsque les 2 types de fonctions peuvent intervenir. Cependant on n'arrive pas à obtenir la saturation de notre produit.

C - ETUDE DES FONCTIONS -OH ET -COOH DE L'ACIDE HUMIQUE
PAR LA METHODE DE FUJII

Cette méthode (p. 59) présente le gros avantage d'être beaucoup plus rapide que les essais décrits dans le chapitre I (2e partie).

Cependant, comme nous l'avions prévu, la capacité totale d'échange des cations déterminés par cette méthode présente une valeur plus faible que celle que nous trouvons par la méthode de GLAESER soit 450 mEq-g p.100 g (p. 35). Ceci est normal puisque dans la méthode de FUJII, le produit est lavé abondamment, alors que la méthode de GLAESER évite précisément tout lavage afin d'empêcher une hydrolyse progressive. De plus, la quantité de base offerte en excès dans la méthode de FUJII est beaucoup plus faible que dans la méthode de GLAESER.

La capacité totale de fixation des cations est égale à :
380 - 412 - 417 soit une moyenne de 403 mEq-g p.100 g.

D'autre part, les groupements hydroxyles phénoliques seuls représentent :

190 - 216 - 219 soit une moyenne de 208,3 mEq-g p.100 g.

En conséquence, si l'on suppose que les fonctions -OH et -COOH sont les seules actives dans l'échange cationique, le taux des fonctions -COOH (calculé par différence) est de 194,7 mEq-g p.100 g de produit séché à 55°C soit autant de fonctions -OH que -COOH.

Ce résultat diffère légèrement de celui trouvé précédemment (p. 93). Nous trouvons en effet : 250 et 200 mEq-g p.100g respectivement, pour les fonctions -OH et -COOH. Cependant les valeurs sont bien dans le même ordre de grandeur.

D - DOSAGE DES SEULES FONCTIONS -OH PAR LE CHLORURE DE
3-5 DINITROBENZOYLE (METHODE DE ROBINSON ET COLL.)

Cette méthode (p. 61) a retenu longuement notre attention, car elle devrait permettre de doser directement les seules fonctions -OH de H(Hm). De plus, elle est décrite par ses auteurs comme étant sensible et fidèle. Elle nous a demandé beaucoup de travail, pour des résultats en définitive peu concluants.

Avec les acides humiques, nous avons cherché à employer une technique qui permette une action maximale du chlorure de 3-5 dinitrobenzoyle sur la phase solide.

Pour cela, nous laissons en contact la prise d'essai d'acide humique pendant 48 heures avec le réactif dissous dans la pyridine, avant d'effectuer le dosage. Dans certains essais, en plus, nous avons séparé par centrifugation la phase humique avant le dosage afin de pouvoir comparer les courbes ainsi obtenues à celles provenant d'essais n'ayant pas subi de centrifugation. Les courbes se sont révélées toutes identiques.

Enfin, dans des essais ultimes, nous avons fait agir par fraction de 4 cm³ 4 fois la quantité théorique de chlorure d'acide utile pour estérifier les fonctions phénols de l'acide humique.

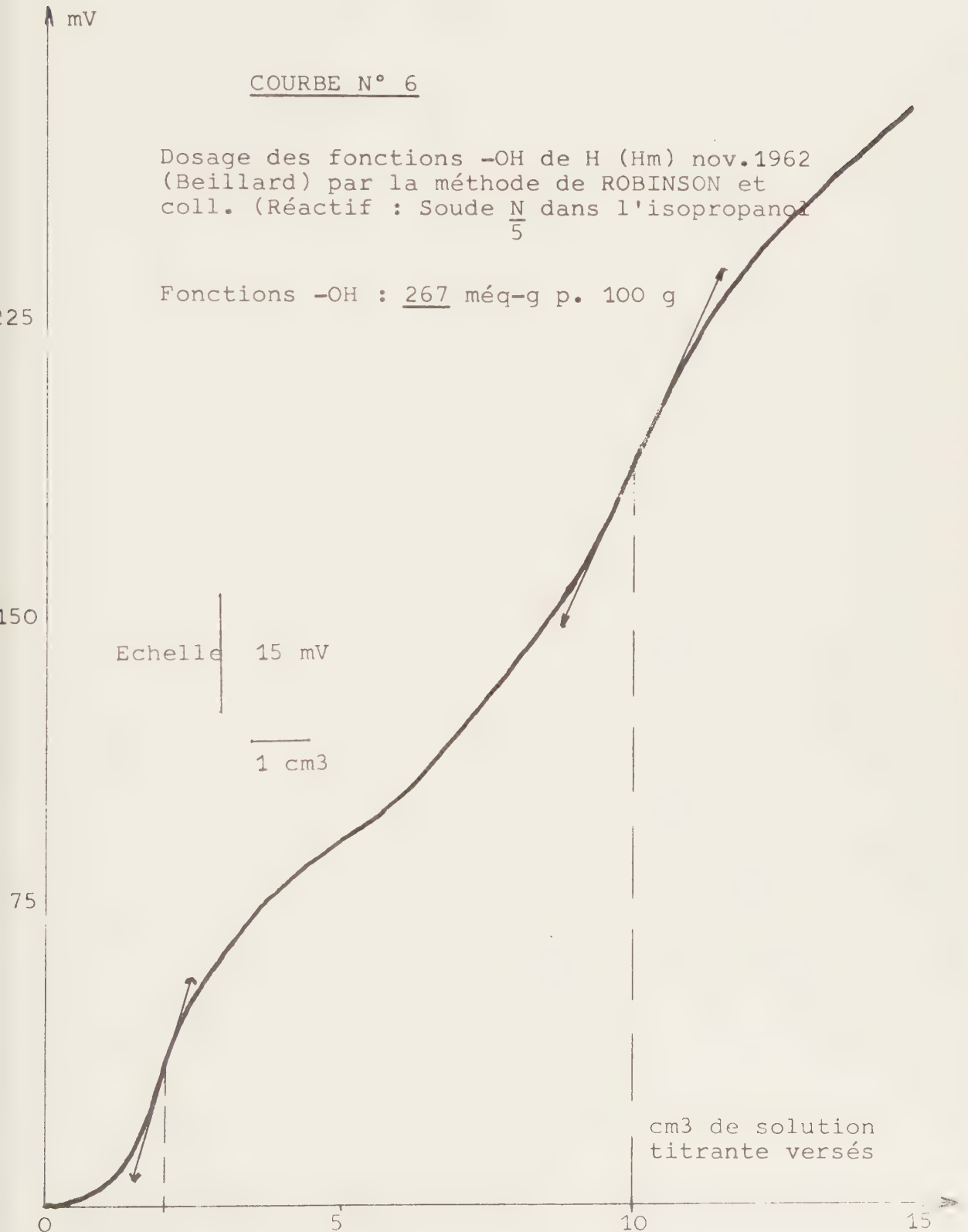
Les nombreux résultats obtenus, semblent montrer que souvent, l'estérification n'a pas eu lieu ; la courbe de dosage ne présente qu'un point d'inflexion comme l'essai à blanc.

Lorsque l'estérification a eu lieu (Courbe n°6) les résultats nous semblent convenables et se rapprochent de ceux donnés par d'autres méthodes :

COURBE N° 6

Dosage des fonctions -OH de H (Hm) nov.1962
(Beillard) par la méthode de ROBINSON et
coll. (Réactif : Soude $\frac{N}{5}$ dans l'isopropanol

Fonctions -OH : 267 méq-g p. 100 g



165 - 210 - 267 - 290 mEq-g p.100 g de produit séché à 55°C avec une moyenne de 233 mEq-g p.100 g.

En conclusion, nous pensons que cette méthode de mise au point délicate n'est pas parfaitement adaptée au dosage des fonctions -OH des produits humiques. Trop souvent, les résultats sont négatifs, bien que certains essais soient intéressants. Les résultats sont encore plus dispersés que ceux fournis par nos essais de méthylation. Cependant tous apportent une conclusion identique : il y a 250 ± 25 mEq-g de fonctions -OH dans notre acide humique.

E - ETUDE DES SEULES FONCTIONS -COOH

Pour tenter de vérifier les résultats exposés précédemment, et après avoir essayé de titrer directement l'acidité carboxylique, nous avons cherché à décomposer les groupements carboxyles et à déterminer la capacité de fixation cationique avant et après décarboxylation.

a) Titrage direct de l'acidité carboxylique (Méthode de LYNCH et coll. (37)). Les mesures effectuées à plusieurs reprises dans des conditions expérimentales diverses n'ont jamais donné de résultats satisfaisants ni reproductibles.

b) Etude de la capacité d'échange cationique après décarboxylation de l'acide humique

1°- Décarboxylation par chauffage en présence de HCl (10, 11)

Le titre de HCl ne semble pas être en rapport direct avec la quantité de fonctions -COOH décomposées :

Chauffage de 2 à 4 g de
H (Hm) à l'ébullition
dans 100 cm³ de HCl à

Capacité d'échange après
l'expérience, exprimée
en mEq-g p.100 g

1 p.100	424
12 p.100	389
30 p.100	503

Capacité d'échange de H(Hm) initial : 450 mEq-g p.100 g

Il n'y a donc qu'une action très faible ou nulle de HCl
et nous n'arrivons jamais à obtenir un départ complet des fonc-
tions -COOH.

2°- Action des periodates à 130°C

Produit utilisé

Capacité d'échange résul-
tante exprimée en
mEq-g p.100 g

- Paraperiodate trisodique	391
- Métaperiodate de potassium	375

Leur action est également insuffisante.

3°- Action du tétracétate de plomb à 130°C

Ce sel, employé dans des conditions identiques à celles
des periodates semble avoir une action très intense : la capa-
cité d'échange cationique résultante est de 308 mEq-g p.100 g.

Cependant, il semble que la capacité d'échange des pro-
duits décarboxylés évolue ultérieurement avec le temps : elle
augmente comme si de nouvelles fonctions apparaissaient :

Temps en jours après la décarboxylation	Capacité d'échange en mEq-g p.100 g
1	308
15	365
30	412

4°- Nous avons cherché à atteindre une limite inférieure qui soit stable et nous avons effectué la décarboxylation directement à l'autoclave à plus haute température en présence de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$.

Les résultats prouvent bien que l'on aboutit à une limite :

Température	Capacité d'échange exprimée en mEq-g p.100 g
130°C	371 - 423
250°C	391
300°C	420
400°C	234 - 259

Ainsi, à 400°C la décarboxylation semble complète puisque la capacité d'échange ionique résultante correspondant aux seules fonctions phénoliques est en moyenne de 246 mEq-g p.100 g de H(Hm) séché à 55°C.

On peut donc penser que la part prise par les seules fonctions -COOH dans l'échange ionique correspond à
 $450 - 246 = 204 \text{ mEq-g p.100 g.}$

Il est d'ailleurs curieux de noter que notre acide humique conserve encore une capacité de fixation des cations après avoir été chauffé dans des conditions aussi brutales.

D'autre part, il est intéressant de suivre les variations de la capacité d'échange en fonction du temps, ou de la température employée dans nos essais de décarboxylation, ou du titre d'acide chlorhydrique employé dans nos premiers essais ou enfin de la nature du sel utilisé dans les suivants.

Tout se passe comme si la décarboxylation commençait effectivement et qu'il subsiste 389 - 391 - 375 mEq-g d'ions échangeables. Puis l'acide humique semble se modifier et de nouvelles fonctions contenant un H échangeable apparaissent. La capacité passe alors à 412 mEq-g p.100 g suivant les techniques employées. Ce n'est qu'en faisant subir à l'acide humique un traitement brutal que l'on arrive à une valeur limite constante, 246 mEq-g p.100 g en moyenne.

Cette interprétation peut paraître artificielle. Cependant, les résultats des méthodes chimiques ont été vérifiés à plusieurs reprises. De plus, les résultats précédents relatifs à H(Hmf) montrent que la méthylation de ce produit suivie d'une saponification semble créer de nouvelles fonctions, puisque 230 - 240 mEq-g de fonctions -COOH réapparaissent alors que l'indice de méthoxyle n'a pas varié.

En conclusion, nous pouvons grouper les résultats obtenus par les méthodes chimiques en ce qui concerne les acides humiques non formolés dans le tableau n°4.

Ces résultats nous paraissent intéressants. Les diverses méthodes se recoupent assez bien, si l'on se rappelle que la méthode de FUJII donne des résultats systématiquement trop faibles.

Quant à H(Hmf), il se différencie nettement de H(Hm) initial : il paraît contenir un taux de fonctions -COOH voisin de celui que nous venons de trouver pour H(Hm) soit 230 mEq-g.

Tableau n°4 - Résultats fournis par les méthodes chimiques

F o n c t i o n s	-OH	-COOH	Capacité totale d'échange expérimentale
Essais de méthylation puis de saponification	250 ± 25	200 ± 25	443 - 450
		Fixent 170 mEq-g d'ions $(\text{UO}_2)^{2+}$	
Méthode de FUJII	208,3	194,7	403
Action du chlorure de 3-5 dinitrobenzoyl	233	-	-
Décarboxylation	246	204	450

Mais la méthylation suivie de saponification semble montrer que les fonctions -OH sont en proportion beaucoup plus importante, égale à la capacité totale de fixation.

Ces résultats demandent à être expliqués par des essais ultérieurs qui a priori apparaissent délicats.

Nous allons voir maintenant les renseignements que les méthodes physico-chimiques d'analyse ont pu nous apporter sur nos acides humiques.

METHODES PHYSICO-CHIMIQUES

-:-

Nous exposons nos résultats obtenus par dosages potentiométriques, en milieu aqueux ou non aqueux, ou par dosages conductimétriques, de nos divers produits humiques.

A - DOSAGES POTENTIOMETRIQUES

a) Potentiométrie en milieu aqueux

Les résultats n'ont pas été satisfaisants ; ils ne sont pas reproductibles et les nombreuses courbes obtenues ne présentent à notre avis aucun point d'inflexion, contrairement aux avis de certains auteurs (10, 13) qui publient des courbes très voisines des nôtres et qui tentent de les interpréter.

b) Potentiométrie en milieu non aqueux

1°- Dosages directs

Les résultats obtenus nous semblent également peu probants ; les inflexions notées sur les courbes sont douteuses. Les courbes obtenues dans des conditions analogues et publiées dans la littérature (12, 13) présentent des points d'inflexion anguleux qui pourraient correspondre au moindre arrêt dans l'addition du réactif titrant.

2°- Dosages par retour

Les courbes obtenues par enregistrement présentent une inflexion très nette à -95 mV.

Les résultats semblent dépendre essentiellement du mode opératoire employé ; l'excès de soude réagissant sur un même poids d'acide humique, le volume total de la suspension, la durée de l'agitation initiale semblent jouer un grand rôle. Nous pensons que ces phénomènes traduisent très probablement une adsorption physique de la soude sur l'acide humique, indépendante de l'échange ionique et très sensible aux conditions opératoires. Les résultats sont groupés dans le tableau n°5.

En considérant ces résultats, nous avons tenté de définir une technique pouvant fournir des résultats acceptables et reproductibles :

dispenser 0,10 g de H(Hm) dans 10 cm³ de D.M.F., ajouter 25 cm³ d'une solution de soude $\frac{N}{10}$ dans l'isopropanol, laisser en contact 3 heures sous atmosphère d'azote, centrifuger, laver 3 fois consécutives et titrer par HClO₄ $\frac{N}{10}$ en solution dans l'isopropanol toujours sous atmosphère d'azote.

Nous trouvons alors : 480 - 500 - 520 - 530 mEq-g de fonctions saturées p.100 g de H(Hm) soit une moyenne de 507 mEq-g p.100 g de H(Hm), ce qui est supérieur aux résultats de la méthode de GLAESER. De plus, cette technique nous paraît fortement soumise aux conditions opératoires. La possibilité d'une adsorption moléculaire du réactif organique en milieu non aqueux indépendante de l'échange ionique pourrait expliquer l'erreur par excès observée. Cette adsorption physique constitue un phénomène difficile à contrôler, c'est pourquoi nous avons jugé prudent de rejeter cette méthode.

3°- Essai de dosages potentiométriques en milieu non aqueux avec électrode plongeant dans le réactif titrant

Le réactif alcalin est une solution de soude environ $\frac{N}{14}$ dans l'isopropanol. La courbe enregistrée, traduisant les va-

Poids de H(Hm) en expérience (en g)	Volume de soude dans l'isopropanol ajouté initialement (en cm ³)	Volume de D.M.F. employé pour dis- perser H(Hm) (en cm ³)	Lavages du culot	mEq-g de cation fixé p.100 g
0,25	20	0	0	150
0,25	30	0	0	190
0,25	60	0	0	220
0,25	25	0	0	262 - 313
0,20	25	0	2	262 - 267
0,10	25	10	0	400
0,10	25	10	2	480 - 500 - 520 - 530
0,15	25	10	2	450 - 489
0,20	25	10	2	630 - 677
0,25	25	10	0	325
0,30	25	10	0	336
0,50	25	10	0	364
0,15	25	10	2	936 - 1000 après contact
0,20	25	10	2	967 - 1027 préalable pendant
0,25	25	10	2	997 - 1090 12 heures

riations de potentiel en fonction du réactif ajouté, présente une inflexion à -245 mV correspondant à :

300 - 365 - 365 - 401 mEq-g p.100 g et parfois une inflexion située entre -235 et -240 mV correspondant à : 102 - 109 - 165 mEq-g de fonctions saturées p. 100 g de H(Hm).

Les résultats sont plus nets mais insuffisamment reproductibles (Courbes n°7 et 8).

Si nous employons comme réactif titrant une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium $\frac{N}{10}$ dans l'isopropanol, les courbes obtenues présentent une inflexion nette qui correspond à 800 ou 1000 mEq-g p.100 g. Malheureusement, un essai à blanc effectué dans les mêmes conditions mais en l'absence d'acide humique présente la même inflexion ! Il n'est donc pas question de retenir ces résultats.

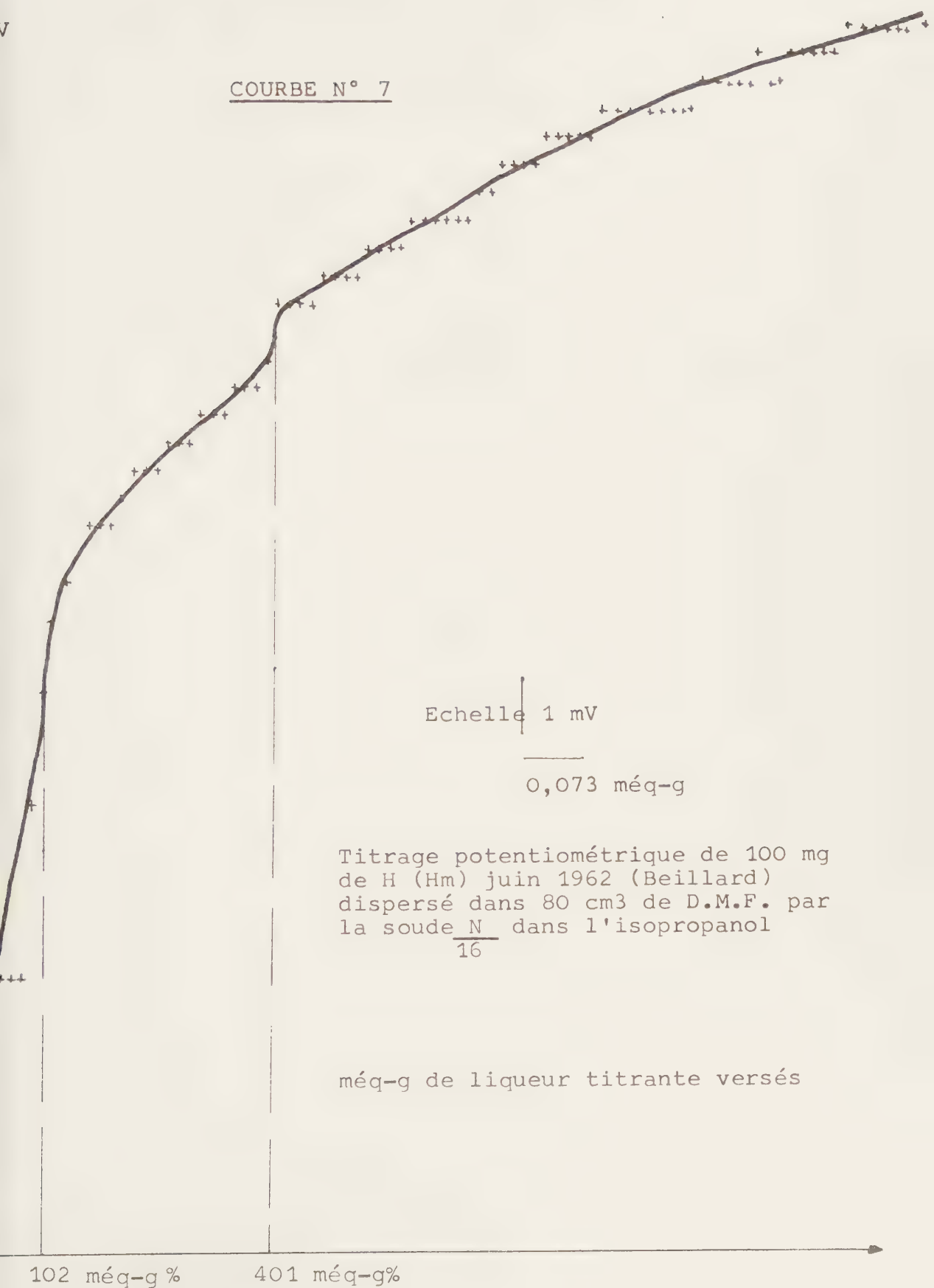
En définitive, nous ne pouvons retenir les méthodes potentiométriques, quelles que soient les techniques employées. Cette conclusion est évidemment regrettable, car les techniques sont relativement simples et rapides à mettre en exécution. Cependant, ce résultat était prévisible lorsque l'on se reporte aux courbes de titration publiées dans la littérature, même quand on emploie comme c'est notre cas, les montages potentiométriques récents.

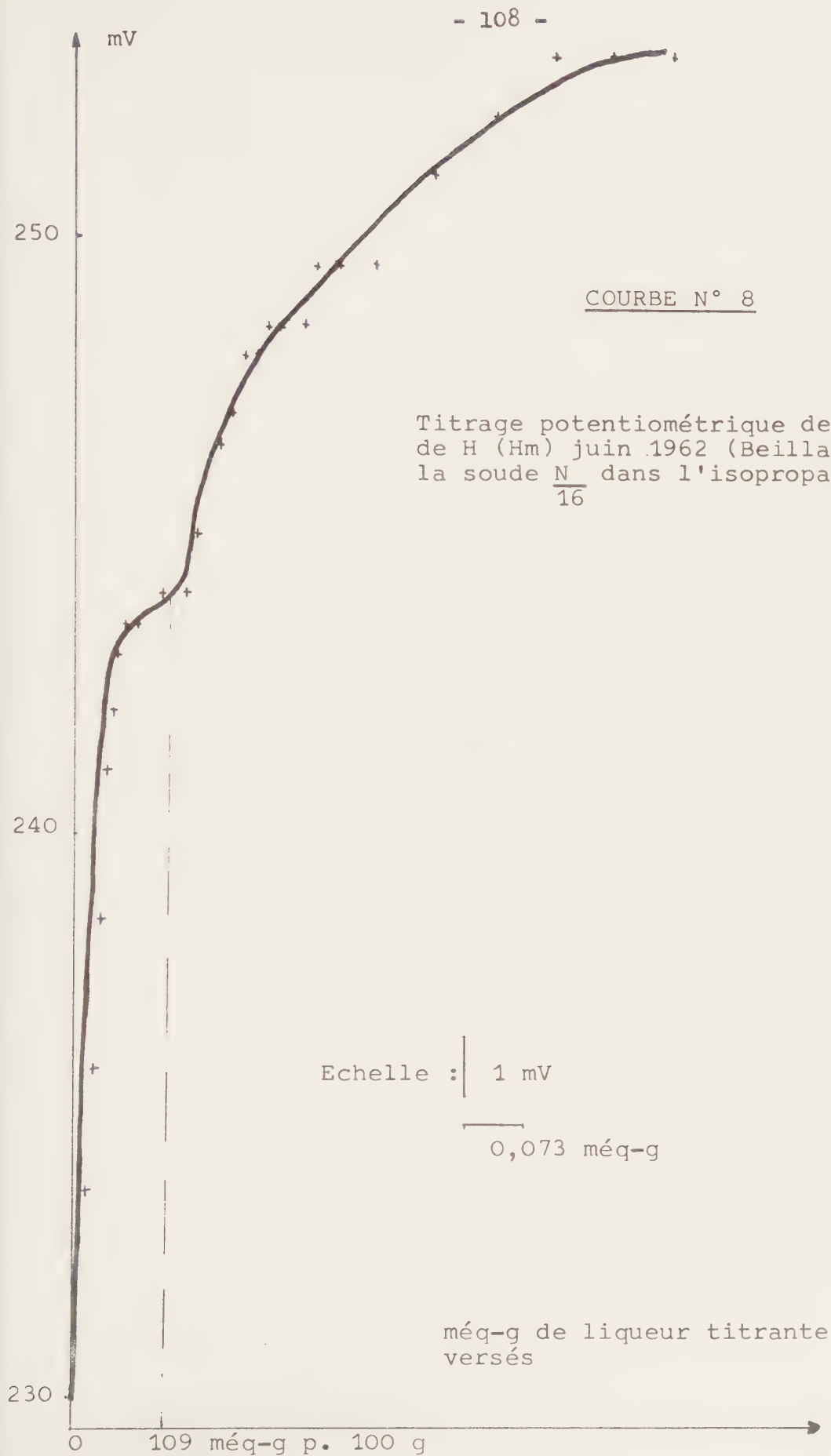
B - DOSAGES CONDUCTIMETRIQUES

a) Essais préliminaires avec l'appareil PHILIPS

En milieu aqueux, avec une solution de soude, nous obtenons 2 points d'inflexion nets correspondant à 299 et 497 mEq-g p.100 g. Les courbes sont obtenues en plaçant en abscisses la quantité de soude versée exprimée en milliéquivalents-gramme

COURBE N° 7





et en ordonnées la valeur de la résistance lue sur l'appareil exprimée en ohms.

En employant la baryte en solution aqueuse et en présence de D.M.F., nous obtenons 2 points d'inflexion, l'un à 280 - 291, l'autre à 600 mEq-g p.100 g.

En milieu non aqueux, en présence de D.M.F., et avec une solution aqueuse de soude, nous obtenons 2 extremums nets; les résultats paraissent reproductibles : 250 - 260 - 280 - 290 - d'une part et 474 - 482 mEq-g p.100 g d'autre part. Ces résultats nous ayant paru encourageants nous avons entrepris une série de mesures en employant le conductimètre TACUSSEL doué d'une plus grande sensibilité.

b) Résultats obtenus avec le conductimètre TACUSSEL

Les résultats obtenus avec les produits humiques sont groupés dans le tableau n°6 qui renvoie également aux courbes n°9 à 18.

Il est à noter que d'autres dosages conductimétriques effectués en versant une solution acide titrée sur une suspension d'humate de sodium n'ont jamais donné de résultats corrects.

Nous pouvons interpréter les résultats de la façon suivante : toutes les courbes effectuées avec la même liqueur titrante ont la même allure.

I°- Acide humique initial

Nous partons d'une suspension humique relativement peu conductrice, et cependant, dès l'addition des premiers centimètres cubes la résistance du milieu augmente et atteint rapidement un maximum. Cela doit correspondre à une fixation énergétique et très rapide des ions métalliques fournissant un humate très peu dissocié.

Substances humiques en suspension dans 70 cm ³ de DMF	Solution alcaline employée				
	Soude $\frac{N}{10}$ en solution aqueuse	Baryte $\frac{N}{9}$ en solution aqueuse	Soude $\frac{N}{9}$ dans l'isopropanol		
	I° extremum	I° extremum	I° extremum	2° extremum	2° extremum
Acide humique initial	250	225	425	250	480 (9)
	250	300	500 (10)		
		275	525 (11)		
	300	360	500 (14)		
	350	300	550		
H(Hmf) (3) (pp. 88-89)	400				
H(Hm) méthylé de H(Hm) juin 1962	400				
H(Hmf) (3) méthylé	250	250	500 (17)		
	250	250	550 (18)		
H(Hmf) (3) méthylé et saponifié par la baryte	150				
Humate de baryum de H(Hm) juin 1962	125	200	300		

Titration conductimétrique de 330 mg
de H (Hm) juin 1962 (Beillard)
par la soude dans l'isopropanol ($\frac{N}{9}$)



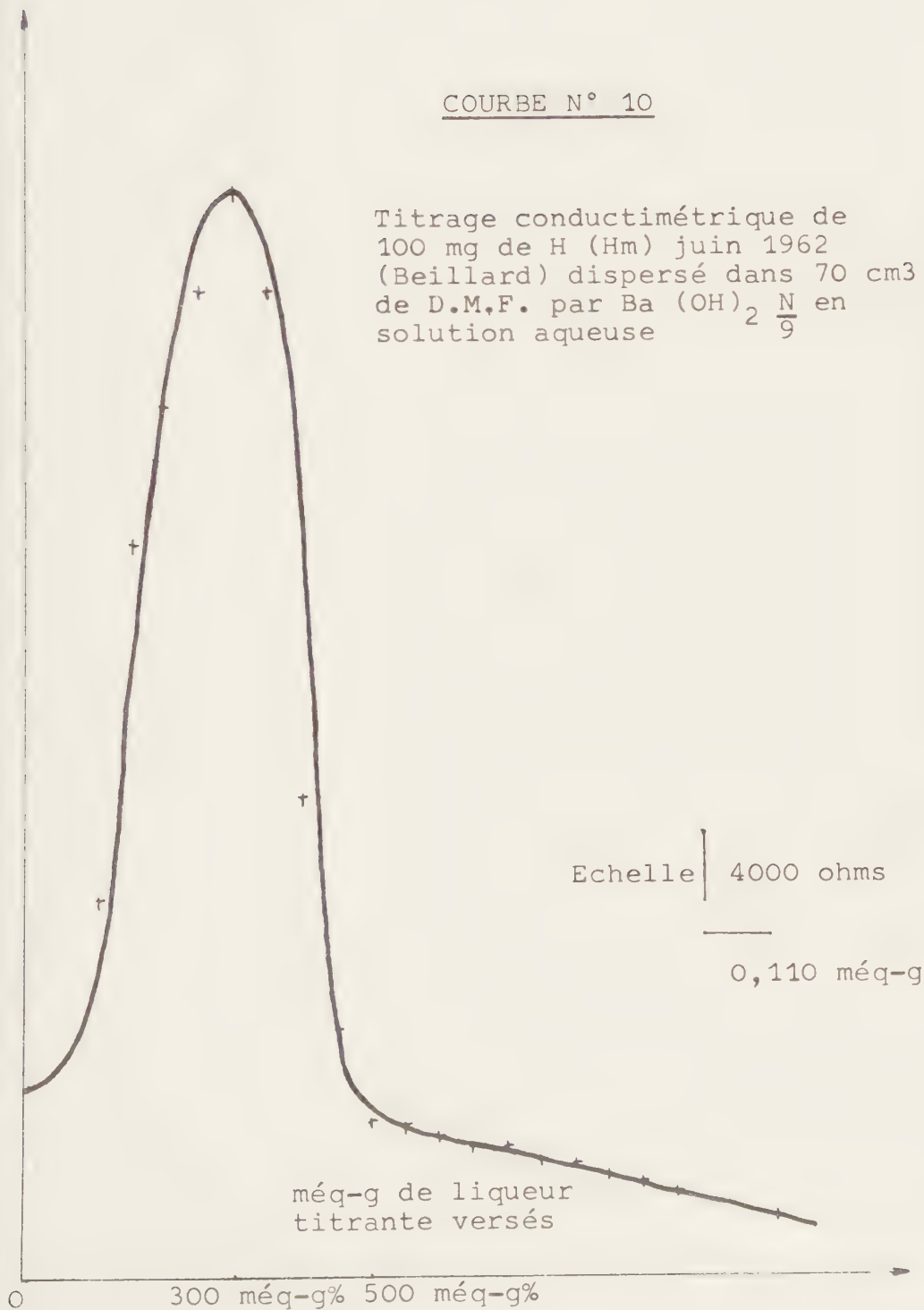
Echelle | 1000 ohms
|
0,100 méq-g

még-g de liqueur titrante
versés

250 méq-g % 482 méq-g %

COURBE N° 10

Titration conductimétrique de
100 mg de H (Hm) juin 1962
(Beillard) dispersé dans 70 cm³
de D.M.F. par Ba (OH)₂ $\frac{N}{9}$ en
solution aqueuse



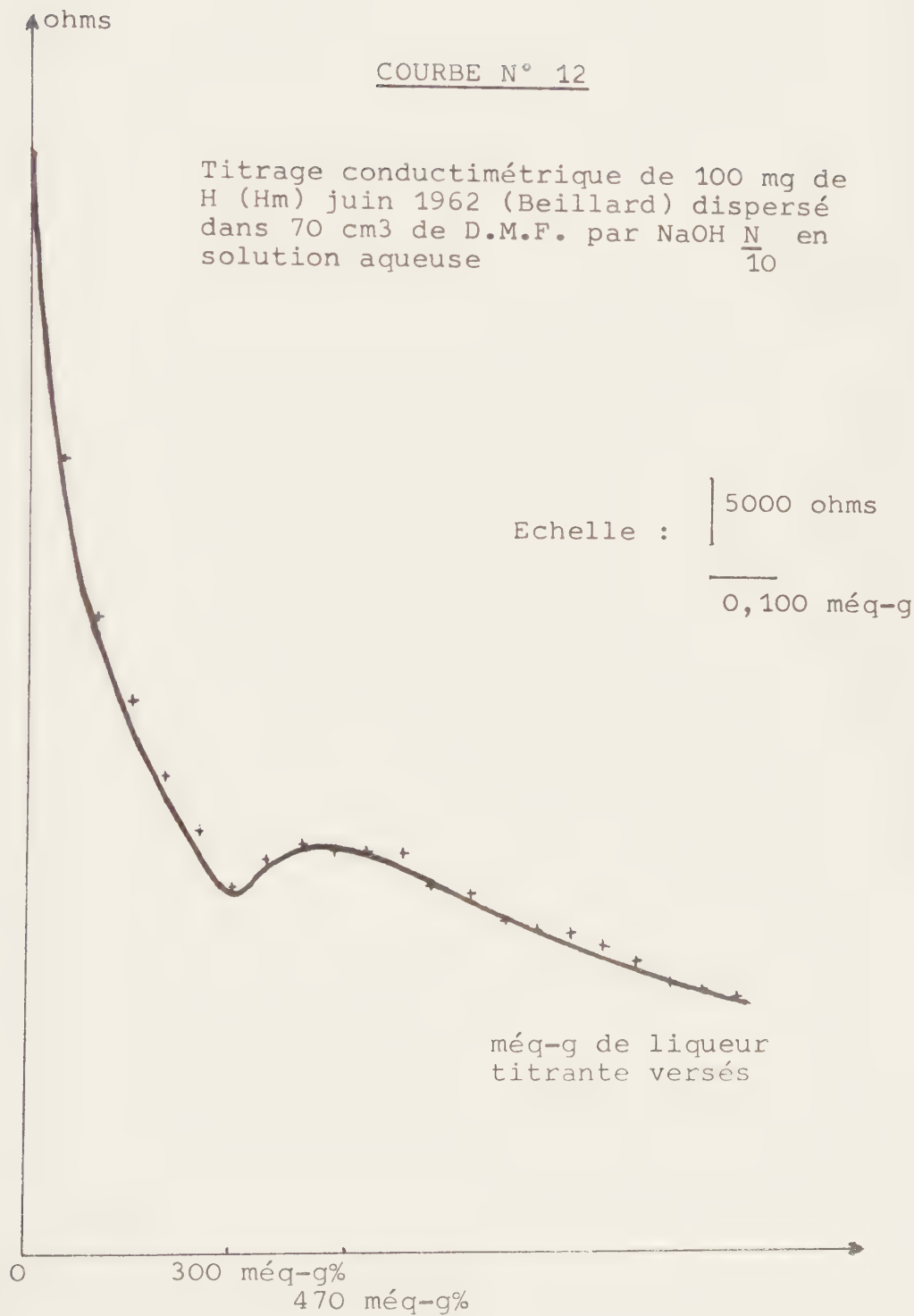
Titration conductimétrique de 100 mg
de H (Hm) juin 1962 (Beillard)
dispersé dans 70 cm³ de D.M.F.
par Ba (OH)₂ $\frac{N}{10}$ en solution aqueuse

20000 ohms

0,100 méq-g

még-g de liqueur
titrante versés

275 méq-g% 525 méq-g%



ohms

COURBE N° 13

Titration conductimétrique de 100 mg de
H (Hm) juin 1962 (Beillard) dispersé dans
70 cm³ de D.M.F. par NaOH $\frac{N}{10}$ en solution
aqueuse

Echelle

5000 ohms

0,100 méq-g

még-g de liqueur titrante
versés

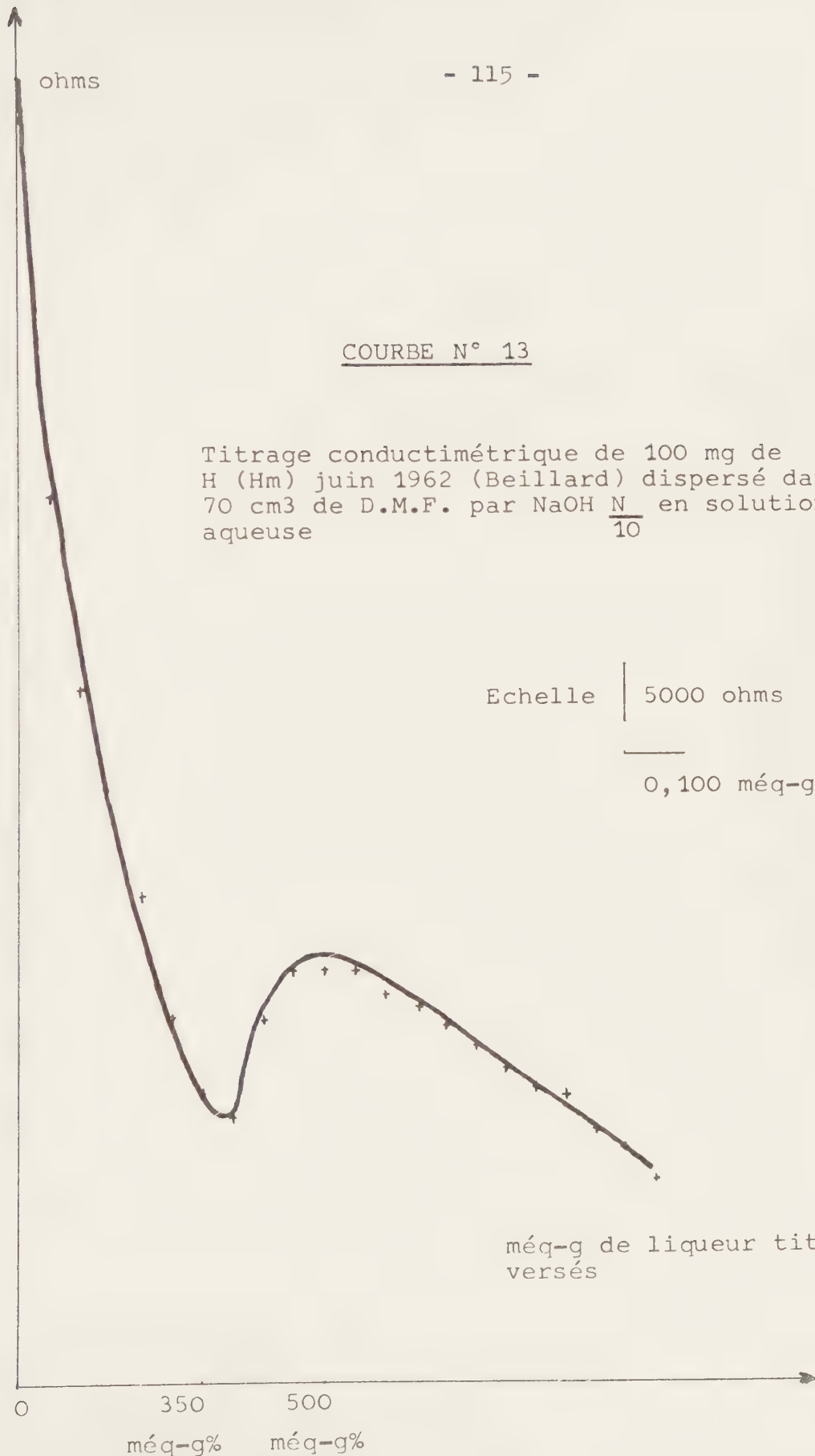
0

350

500

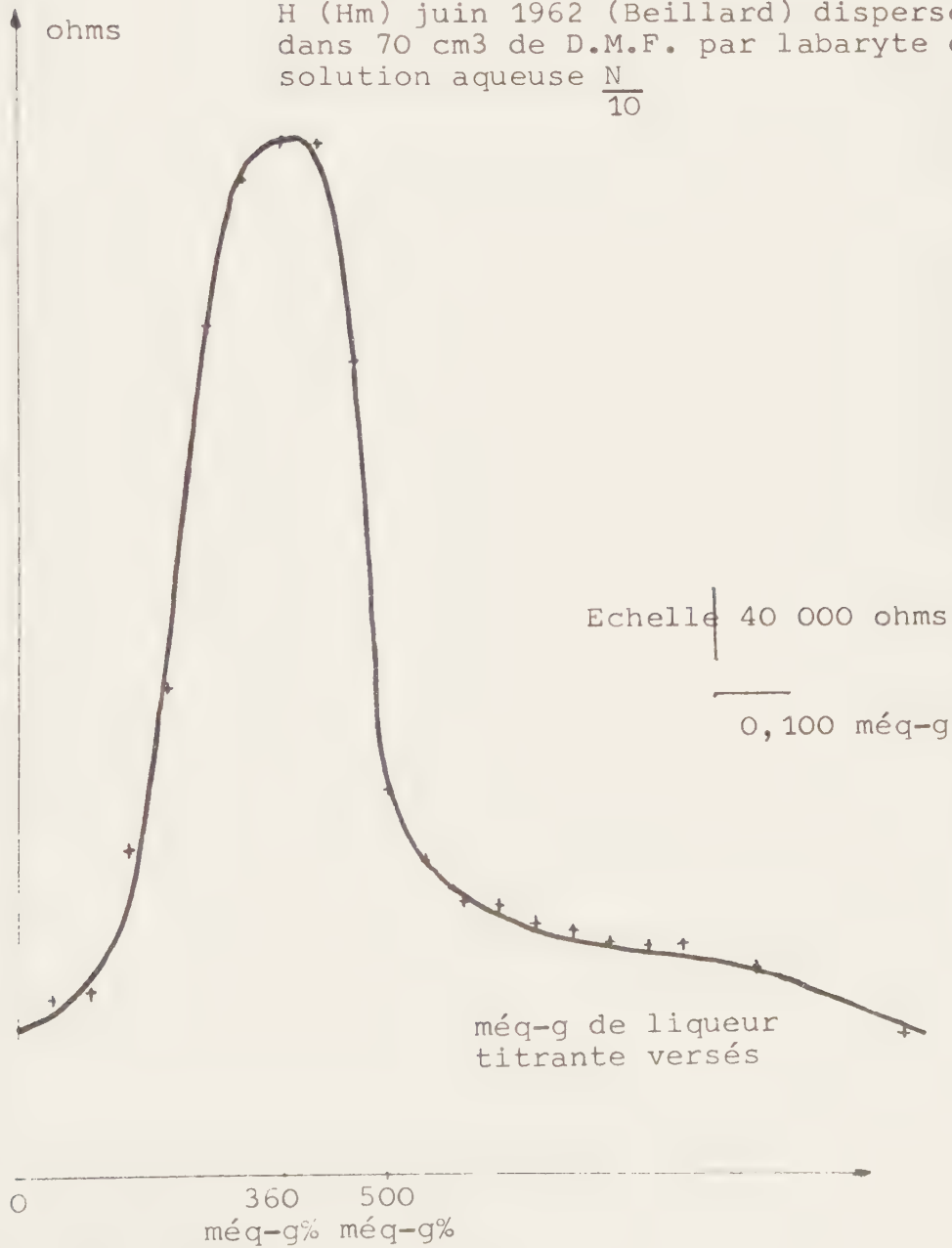
még-g%

még-g%



COURBE N° 14

Titration conductimétrique de 100 mg de
H (Hm) juin 1962 (Beillard) dispersé
dans 70 cm³ de D.M.F. par labaryte en
solution aqueuse $\frac{N}{10}$



ohms

COURBE N° 15

Titrage conductimétrique de 100 mg
de H (Hm) ^{mesure} juin 1962 (Beillard) par
NaOH N en solution aqueuse après
100
dispersion dans 70 cm³ de D.M.F.

Echelle

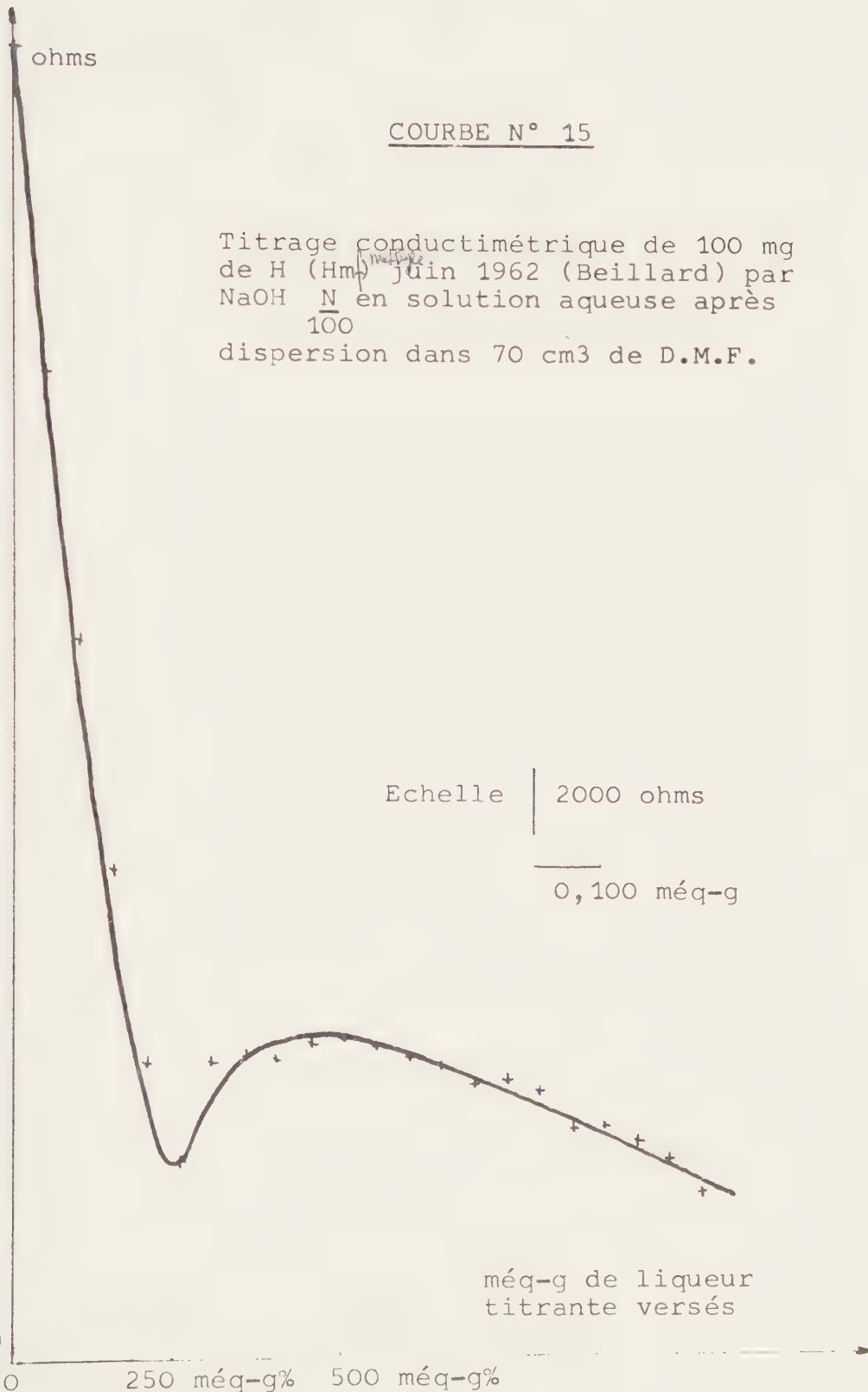
2000 ohms

0,100 méq-g

000

még-g de liqueur
titrante versés

0 250 még-g 500 még-g



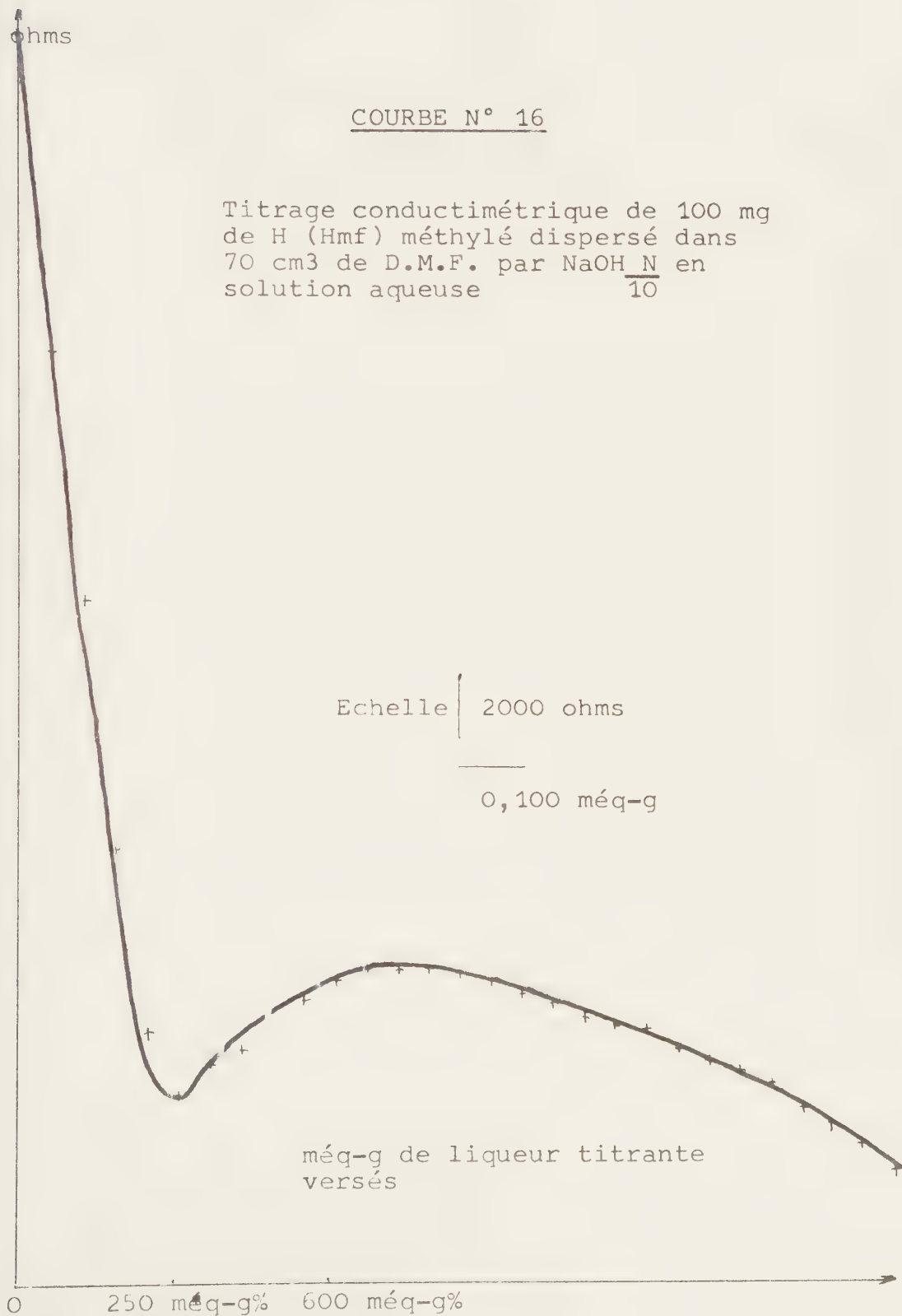
COURBE N° 16

Titration conductimétrique de 100 mg
de H (Hmf) méthylé dispersé dans
70 cm³ de D.M.F. par NaOH $\frac{N}{10}$ en
solution aqueuse

Echelle | 2000 ohms

0,100 méq-g

még-g de liqueur titrante
versés



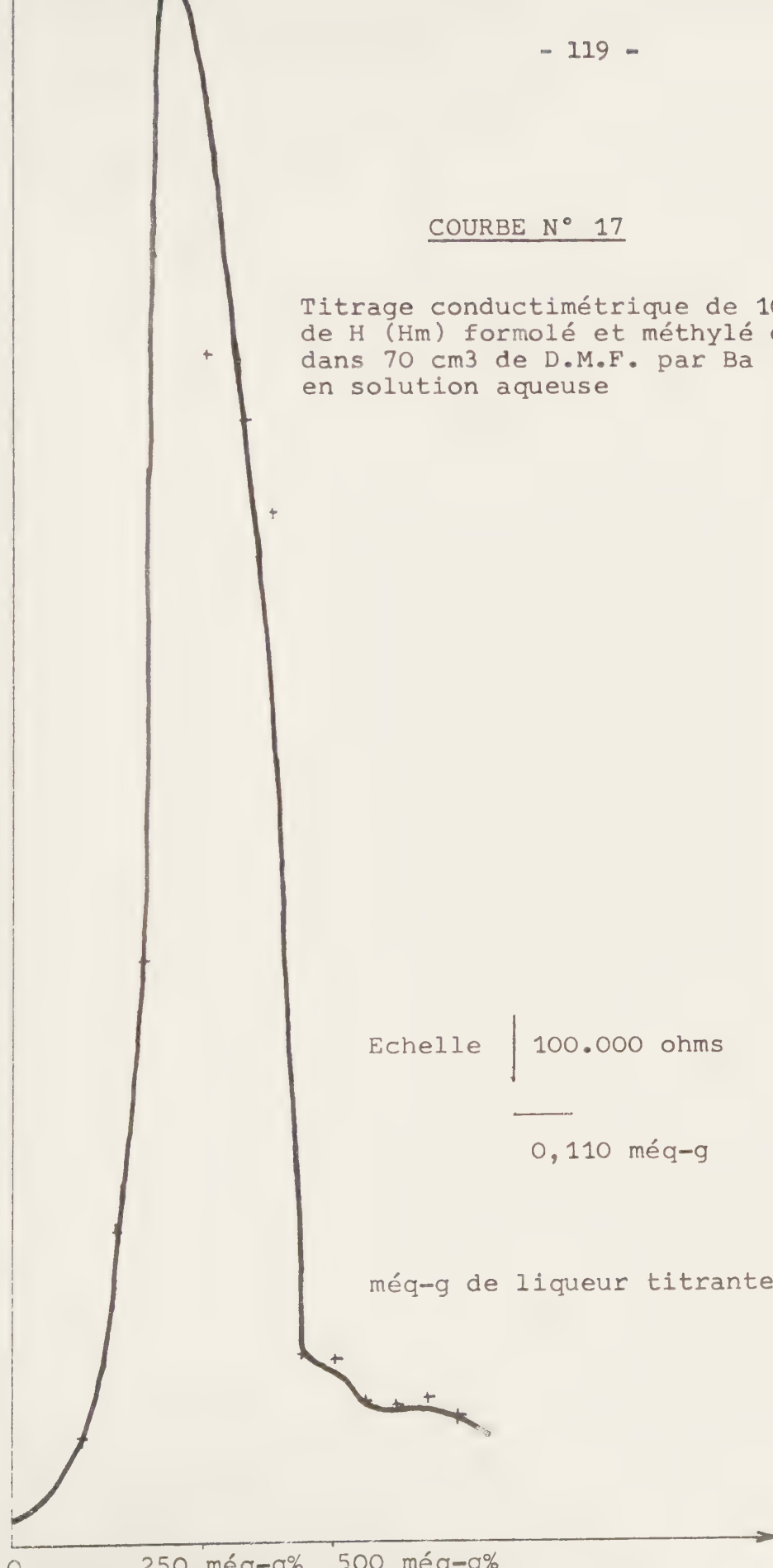
COURBE N° 17

Titration conductimétrique de 100 mg
de H (Hm) formolé et méthylé dispersé
dans 70 cm³ de D.M.F. par Ba (OH)₂ $\frac{N}{9}$
en solution aqueuse

Echelle | 100.000 ohms

0,110 méq-g

még-g de liqueur titrante versés



ohms

COURBE N° 18

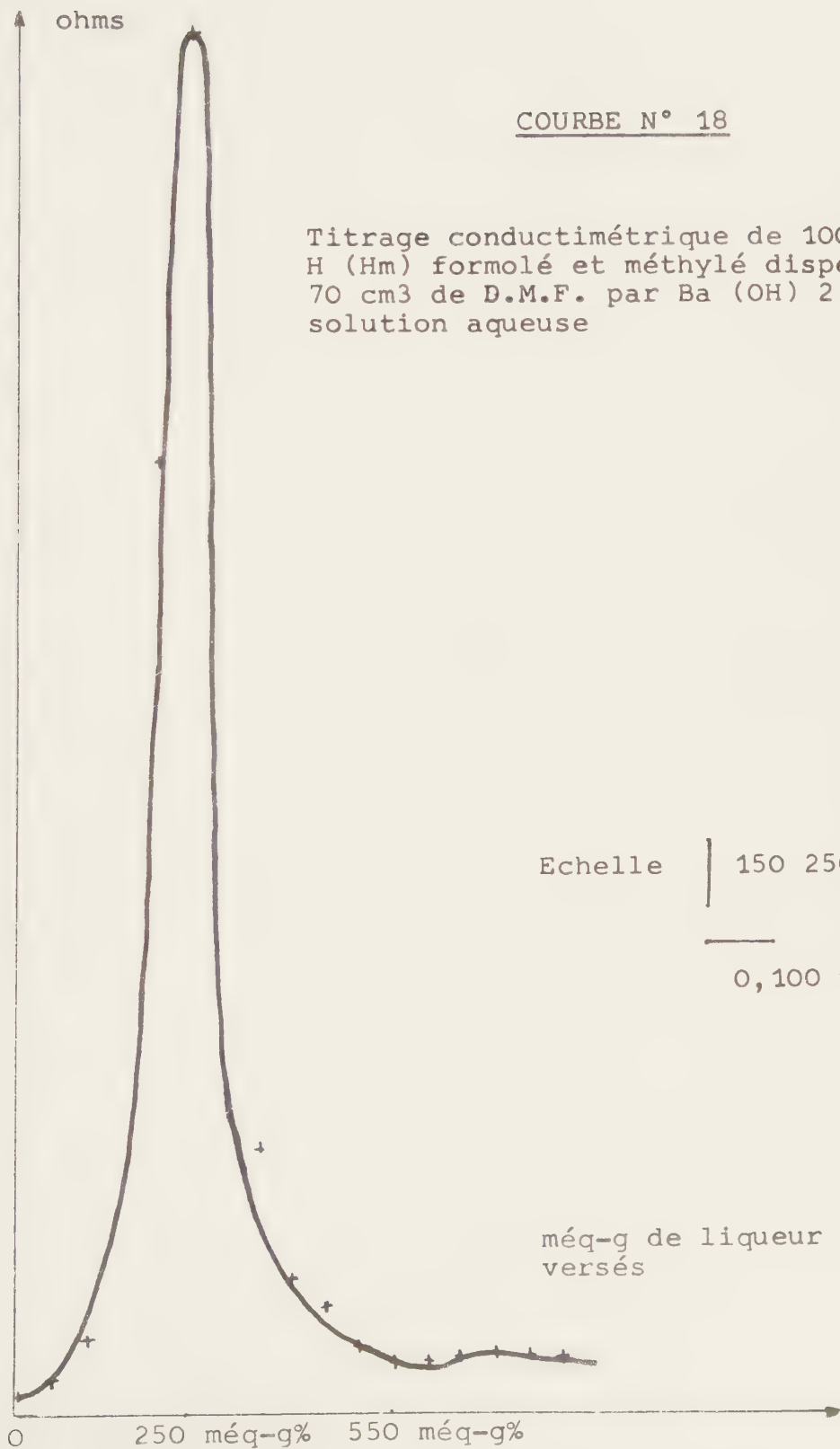
Titrage conductimétrique de 100 mg de
H (Hm) formolé et méthylé dispersé dans
70 cm³ de D.M.F. par Ba (OH) $2 \frac{N}{10}$ en
solution aqueuse

Echelle | 150 250 ohms

0, 100 méq-g

még-g de liqueur titrante
versés

0 250 méq-g 550 méq-g



Nous pensons que ce phénomène traduit la saturation des fonctions -OH sous l'influence du réactif alcalin et les résultats obtenus se situent au voisinage de 250 - 300 mEq-g p.100 g.

Si l'on continue à verser la liqueur alcaline, la fixation est plus lente, la résistance du milieu diminue, rapidement d'abord, lentement ensuite. Le second extremum doit correspondre à la neutralisation de toutes les fonctions acides ; il est moins net que le premier et correspond à 450 - 550 mEq-g p.100 g.

Ce résultat moins précis ne diminue pas la valeur de la méthode, puisque nous pouvons d'autre part déterminer la capacité d'échange totale de H(Hm) par la méthode de GLAESER.

La méthode conductimétrique nous permet donc, croyons nous, de doser séparément et rapidement les fonctions -OH et -COOH qui correspondent respectivement à 250 et 200 mEq-g p.100 g de H(Hm) initial séché à 55°C.

2°- Acide humique formolé

Il fournit des résultats nettement plus forts et qui sont également supérieurs à ceux obtenus avec la méthode de GLAESER :

400 et 600 mEq-g p.100 g respectivement.

3°- Acides humiques méthylés

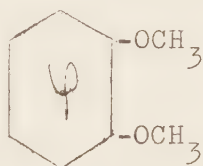
Les dosages de tous les produits méthylés nous fournissent des résultats qui nous paraissent ininterprétables si l'on suppose que la méthylation bloque toutes les fonctions -OH et -COOH. La capacité d'échange subsisterait, intacte, 250 et 200 mEq-g p.100 g respectivement.

A la rigueur, les esters méthyliques des fonctions -COOH, faciles à saponifier, pourraient être dosables à l'encontre des

fonctions éthers des fonctions -OH stables en milieu alcalin.

Or nous notons 2 extremums très nets dans les courbes concernant le dosage des produits méthylés.

Nous avons alors tenté de doser par conductimétrie, et dans des conditions identiques à celles utilisées pour les acides humiques, un corps présentant des fonctions éthers méthyliques : nous avons choisi le vératrol ou o.diméthoxy 1-2 benzène,



Les courbes de titration obtenues ne présentent aucun point anguleux. Ceci semble donc prouver que les fonctions phénols une fois méthylées comme dans le vératrol, ne peuvent être dosées à froid par des solutions alcalines par conductimétrie.

Si nos résultats obtenus par les méthodes chimiques sur les produits méthylés nous paraissent valables, au contraire la méthode conductimétrique est en défaut lorsqu'il s'agit des fonctions -OCH₃.

Enfin, la méthode conductimétrique permet de suivre, partiellement, les réactions d'échange des ions. Lorsque nous versons une solution aqueuse de soude sur l'humate de baryum, il y a échange d'ions, partiel mais rapide : 125 et 325 mEq-g d'ions Na⁺ se fixent respectivement à la place des ions Ba²⁺ neutralisant au préalable les groupements -OH et -COOH.

4°- Conclusion

La méthode conductimétrique, appliquée à l'étude des acides humiques simples permet de doser séparément, rapidement, mais avec une précision moyenne, les fonctions -OH et -COOH et

nous fournit des valeurs comprises entre 250 et 300 mEq-g pour les fonctions -OH, 200 et 250 mEq-g pour les fonctions -COOH. Ces résultats correspondent assez bien aux résultats des méthodes chimiques, mais semblent comporter une erreur systématique par excès. On pourrait tenter, pour tester rapidement une substance humique échangeuse de cations, d'effectuer un dosage conductimétrique, puis d'employer la méthode de FUJII qui est erronée par défaut, mais présente l'avantage d'être rapide, afin de déterminer les limites de la capacité de fixation des cations.

La méthode conductimétrique appliquée à H(Hmf) fournit des résultats trop fortement entachés d'une erreur par excès.

D'autre part, les résultats obtenus avec H(Hm) méthylé nous paraissent difficiles à interpréter : les nombres obtenus correspondent assez bien aux caractéristiques de l'acide humique de départ, avant méthylation. Mais nous devrions tout au plus par conductimétrie, doser les fonctions -COOH, et la solution titrante alcaline ne devrait pas attaquer les éthers des fonctions -OH. Ce problème nécessitera une étude approfondie par d'autres méthodes.

Enfin, nous pensons pouvoir affirmer que, de toutes les techniques physico-chimiques employées, seule la conductimétrie doit être retenue, et essentiellement parce qu'elle permet d'obtenir rapidement des résultats. La potentiométrie ne peut fournir de résultats valables.

En terminant ainsi l'étude physico-chimique des groupements fonctionnels que contient l'acide humique, et qui interviennent dans l'échange cationique, nous pensons pouvoir conclure que notre produit présente, pour

450 mEq-g d'ions échangeables p.100 g de produit séché à 55°C
250 mEq-g d'H phénolique, et
200 mEq-g d'H carboxylique

Mais à quoi rapporter ces résultats ? Les études viscosimétriques que nous allons maintenant décrire, ont été entreprises afin d'apprécier la masse moléculaire de notre produit et, si possible, son degré de polymérisation.

T R O I S I E M E P A R T I E

ETUDE DE LA MASSE MOLECULAIRE DE NOS ACIDES HUMIQUES

I°- Introduction

Après avoir tenté de déterminer la nature des groupements fonctionnels de l'acide humique et la part que prennent ces fonctions dans l'échange cationique, nous avons essayé d'apprécier la masse moléculaire de nos colloïdes humiques. De nombreuses études, (19,67) par mesure de pression osmotique, de diffusion lumineuse, de sédimentation ou par ultracentrifugation donnent des résultats fort divers et les masses moléculaires décrites vont de 600 à 50.000 (in 39).

Notre acide humique étant une substance colloïdale, nous avons pensé déterminer sa masse moléculaire, d'après les travaux du Professeur SADRON (54) et de ses élèves (14, 65) d'une part et de GENUNG et GAGE (25) d'autre part à l'aide de viscosimétrie.

En effet, les propriétés d'écoulement des suspensions et leur viscosité renseignent sur la forme, la taille et la masse des particules dispersées. Il faut noter au préalable que notre produit de référence est un mélange de particules de tailles légèrement différentes : lorsque nous centrifugeons une solution aqueuse d'humate de sodium, contenant exactement la quantité de sodium correspondant à la capacité de fixation cationique, nous obtenons 2 phases. L'une plus dense ou moins gonflée, flocule progressivement dans le tube à centrifuger. L'autre se maintient en solution : elle constitue environ 80 p.100 du produit en expérience. Ce résultat est normal si l'on songe aux conditions d'extraction des produits humiques à partir de substances naturelles. Cependant, il nous a semblé

intéressant de tenter de déterminer la masse moléculaire et si possible la forme et la taille des particules les plus fines, donc a priori les plus réactives dans l'échange ionique. Nous voulions ainsi justifier la structure que nous avons proposée au début de ce travail (p. 22).

Si nous trouvons une masse moléculaire voisine de 1000 pour 4 équivalents-g, cette structure peut constituer une bonne hypothèse de travail pour des études ultérieures. Si au contraire nous trouvons, comme divers auteurs (in 39), des masses allant jusqu'à 50 000, notre hypothèse se révélera totalement fausse.

2°- Etude théorique de la détermination de la masse moléculaire par viscosimétrie

On sait, depuis EINSTEIN, que la viscosité n d'une suspension est liée à la viscosité n_0 du liquide dispersif suivant :

$$n = n_0 (1 + K V) \quad (1)$$

K est une constante et V le volume total occupé par les particules dans un volume donné de suspension. Cette formule n'est valable que si le volume des particules est relativement petit par rapport au volume total et si les particules elles mêmes sont grandes par rapport aux molécules du liquide dispersif.

La constante K dépend essentiellement de la forme des particules mais non de leur taille. C'est ainsi, que pour des particules sphériques, la relation d'EINSTEIN devient :

$$n = 0,0025 V' \quad (2)$$

V' représentant le volume total des particules dans l'unité de volume, et pouvant s'écrire $\frac{M}{d} \cdot c$, avec M masse moléculaire

des particules, d leur densité et c la concentration en g/l (59).

Les mesures viscosimétriques permettent de calculer une viscosité intrinsèque $[\eta]$, caractéristique de M pour un polymère, un solvant et une température donnée.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{n - n_0}{n_0 c} \quad (3)$$

avec c la concentration de la solution en g/cm³ ;

le rapport $\frac{n - n_0}{n_0}$ étant appelé viscosité spécifique :

n_s et $\frac{n - n_0}{n_0 c}$ étant la viscosité réduite.

On peut y remplacer les viscosités par des grandeurs qui leur sont proportionnelles, notamment par les temps d'écoulement respectifs de la solution et du solvant, dans un même viscosimètre capillaire. On extrapole ensuite pour $c = 0$, la courbe de la viscosité réduite en fonction de la concentration et l'on obtient $[\eta]$.

SADRON (54) et ses élèves (14, 65) ont étudié les variations de $[\eta]$ en fonction de la forme des particules colloïdales. Ils démontrent que :

$$\frac{n - n_0}{n_0} = v V A(p) \quad (4)$$

avec v la concentration molaire de la suspension ($\frac{c}{M}$), M masse moléculaire du colloïde, V volume occupé par les particules par cm³ = $\frac{M}{d}$, d densité des particules et $A(p)$ une fonction caractéristique de chaque forme de particule, p étant l'allongement de celles-ci. Pour les particules sphériques, $p = 1$ et $A(p) = 2,5$.

La relation de SADRON peut donc s'écrire :

$$\frac{n - n_o}{n_o} = \frac{c}{M} \cdot \frac{M}{d} \cdot A(p)$$

ou encore :

$$[n] = \frac{n - n_o}{n_o c} = \frac{1}{d} \cdot A(p) \quad (5)$$

connaissant d , nous pouvons donc, après avoir déterminé expérimentalement $[n]$ calculer la valeur de $A(p)$. Cette valeur nous servira ensuite, par comparaison avec les constantes données pour les particules sphériques, à calculer M grâce à la relation d'EINSTEIN :

$$n = 0,0025 \frac{M}{d} \cdot c$$

Il est à noter que ce raisonnement est valable, d'après les auteurs (54, 62), pour des particules allongées, non déformables et gonflant peu dans le liquide dispersif. Nous avons posé comme hypothèse que c'était bien le cas avec l'acide humique et nous avons étudié notamment l'influence des électrolytes et des variations de température, sur la viscosité des suspensions, afin de déterminer si ces facteurs font disparaître un éventuel gonflement des micelles, appelé parfois "effet électrovisqueux".

Nous avons jugé inutile de tester la méthode viscosimétrique car elle a fait l'objet de nombreuses études, notamment au Centre d'Etudes des Macromolécules. SADRON (54) et VALLET (65) ont montré, sur des suspensions de polystyrène ou d'anhydride vanadique notamment, que la méthode et le raisonnement employés dans le calcul étaient valables. VISSER (66) enfin, plus récemment, a calculé par le même procédé, la masse

moléculaire du krilium qu'il trouve être égale à 36 000.

3°- Appareillage utilisé. Mesures

Le viscosimètre proprement dit, est un viscosimètre dérivé de celui de UBBELHODE (64) et ayant la forme d'un U (Figure n°3). Ses 2 branches sont constituées par 2 tubes capillaires surmontés chacun d'une ampoule de 5 cm³ à laquelle est adapté un rodage normalisé. Un système de 3 robinets à 2 voies permet de soumettre l'une des 2 branches à la pression atmosphérique et l'autre à une pression différente réglable.

Cependant, la grosse difficulté réside dans l'obtention d'une température et d'une pression constantes.

a) Obtention d'une température constante

Nous avons employé un bain d'eau de préférence à un bain d'huile. Il est constitué par une cuve calorifugée "PROLABO" avec résistances chauffantes, agitation et thermomètre à contact. La température est également vérifiée au moyen d'un thermomètre au 1/20° de degré. Dans nos essais, les amplitudes de variations n'ont jamais dépassé $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$.

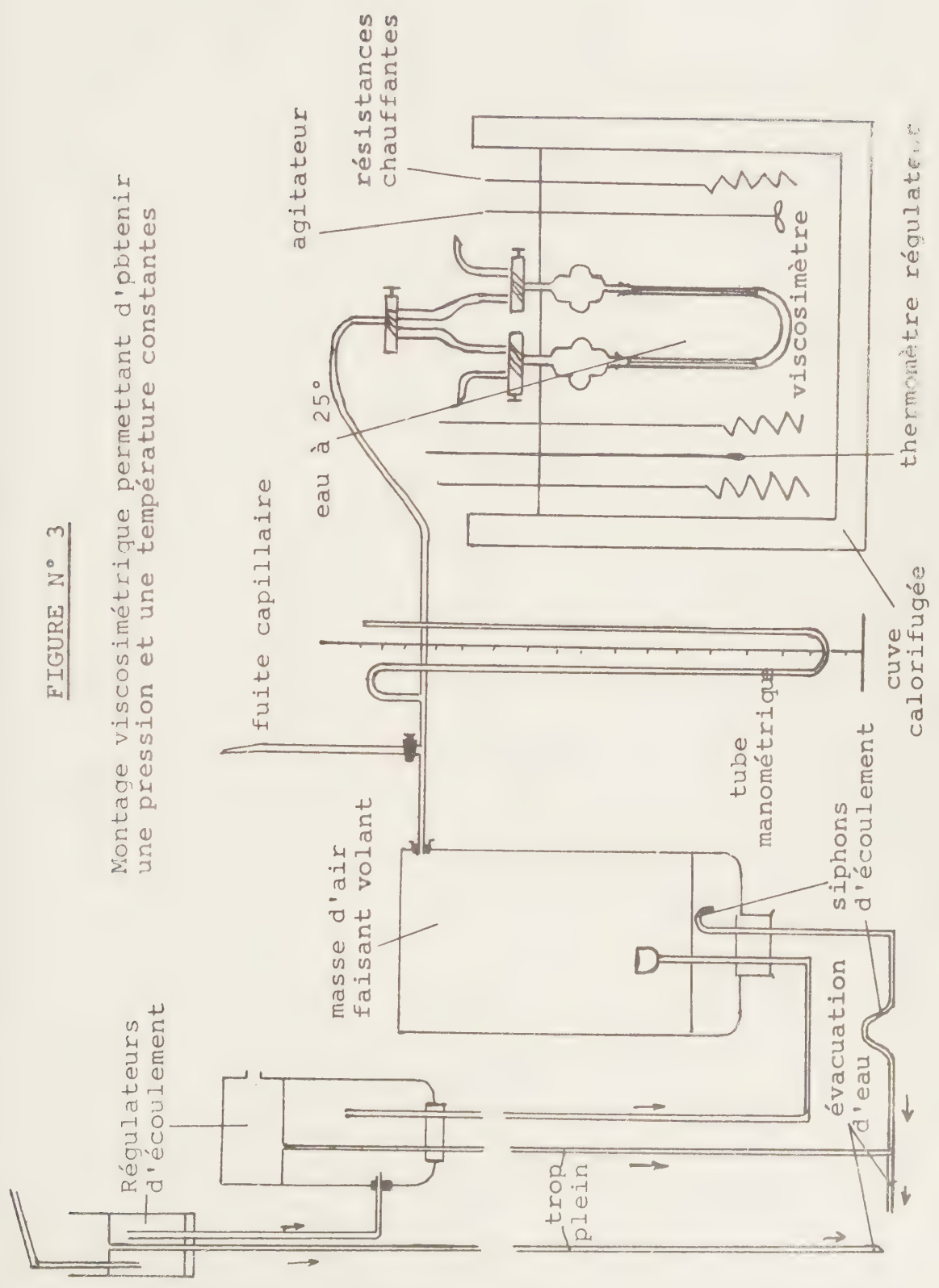
b) Obtention d'une pression constante

Nous avons utilisé l'eau comme fluide compresseur et une pression maximale de 400 mm d'eau. Il nous fallait :

- obtenir un débit constant
- un écoulement régulier et non tourbillonnaire
- employer un réservoir d'air comprimé suffisamment calorifugé pour éviter que les variations de température du milieu ambiant ne se répercutent sur la pression à l'intérieur du récipient.

FIGURE N° 3

Montage viscosimétrique permettant d'obtenir une pression et une température constantes



Nous avons tout d'abord utilisé le dispositif préconisé par DONNET (14). Mais nous devons dire qu'il ne nous a pas donné satisfaction et nous avons finalement repris l'appareillage à pression constante de van der WYK et MEYER (70). Nous avons établi une dénivellation de 2 m entre les régulateurs d'écoulement et le récipient à air comprimé faisant volant.

L'eau pénètre dans le récipient contenant l'air comprimé par une tubulure ayant une section relativement grande, 7 cm² environ. Elle s'écoule de ce récipient par un tuyau sur lequel sont montés 2 siphons successifs. Entre le vase à air comprimé et le viscosimètre proprement dit, nous avons installé :

- un manomètre à eau, en U, classique, installé devant une feuille de papier millimétré ;
- une fuite capillaire permettant un réglage grossier de la pression (Figure n°3).

Les réglages de la pression sont faits à ± 2 mm au moyen de 2 pinces de MOHR placées à l'entrée et à la sortie du vase à air comprimé et qui permettent d'obtenir ainsi un réglage fin.

Toutes les connections nécessaires sont réalisées avec du tube de caoutchouc type "tube à vide" afin d'éviter au maximum les pertes de charge.

Enfin, nous avons toujours eu grand soin avant les mesures de vérifier la verticalité du viscosimètre.

La mesure proprement dite consiste à noter le temps nécessaire à l'écoulement d'un volume de suspension déterminé par les traits de jauge du viscosimètre, soit 5 cm³, à travers l'un ou l'autre des capillaires. Elle est effectuée grâce à un chronomètre au 1/5^e de seconde. Nos essais ont presque toujours été effectués avec une pression de 370 mm d'eau et aux températures de 25, 30 ou 40°C.

4°- Orientation des recherches, produits utilisés

Nos essais ont porté sur l'acide humique simple, l'acide humique "FLUKA", l'humate de sodium préparé à partir de l'acide humique extrait de la tourbière du Beillard et l'humate de sodium "FLUKA". Les deux premiers ont été dispersés dans le D.M.F. et les deux autres ont été dissous dans l'eau.

Van der WYK et MEYER (70) ont constaté que les relations mathématiques applicables à la viscosité ne sont valables que pour des suspensions relativement diluées et ne peuvent être employées en particulier pour des suspensions "polydispersées" c'est-à-dire contenant des particules de mêmes formes mais de tailles différentes.

C'est pourquoi, il nous a fallu séparer au préalable par centrifugation en milieu alcalin deux des phases contenues dans notre humate.

Nous avons déterminé la concentration des suspensions humique soit par évaporation de la solution jusqu'à siccité, à l'étuve à 100°C et pesée, soit par dosage du sodium contenu dans l'humate. Parallèlement à l'étude des humates de sodium en suspension aqueuse, nous avons étudié l'influence des électrolytes, en particulier NaCl et NH_4Cl sur la viscosité de telles suspensions. En ce qui concerne H(Hm), nous avons employé un solvant anhydre comme phase dispersante à savoir le D.M.F. Les concentrations des solutions obtenues sont au plus égales à 1,7 p.100 ce qui réduit évidemment le nombre des mesures possibles. D'autres liquides dispersifs tels que l'alcool, et le glycérol ont été essayés, mais les résultats sont encore plus mauvais qu'avec le D.M.F.

5°- Expression des résultats

Nous n'avons pas calculé la viscosité de chaque suspension, mais nous avons seulement noté le temps nécessaire à l'écoulement de 5 cm³ de suspension (exactement mesurés au moyen des 2 repères de viscosimètre) placés au-dessus de chaque capillaire.

Pour chaque solution, nous faisons 10 à 20 lectures en faisant descendre ou monter le liquide dans l'un ou dans l'autre des capillaires et calculons la moyenne des résultats. Nous préparons chaque fois plusieurs suspensions de même titre et mesurons leur viscosité dans des conditions identiques afin de réduire les erreurs le plus possible. Nous calculons ensuite à partir du temps moyen d'écoulement pour chaque suspension et pour chaque température, la viscosité réduite ; puis nous traçons les courbes de variations de cette dernière en la plaçant en ordonnées (exprimées en unités C.G.S.) en fonction de la concentration des suspensions (exprimée en g/cm³) placée en abscisses. Nous extrapolons alors la courbe obtenue jusqu'à concentration nulle ce qui nous donne la valeur de la viscosité intrinsèque à partir de laquelle nous pouvons calculer la masse moléculaire.

6°- Résultats obtenus

Ils sont groupés dans le tableau n°7.

Comme il l'a été dit précédemment (p.133), nous avons tout d'abord étudié :

- l'humate de sodium (correspondant à nos acides humiques Beillard) dans différentes conditions de température (Diagramme n°1, courbes 19 à 21) et de pression, puis en présence d'électrolytes (NaCl et NH₄Cl) (Diagramme n°2, Courbes 22 à 26);

Substance humique	Courbe N°	Température à $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$	Pression à $\pm 2\text{mm H}_2\text{O}$	Liquide dis- persif	Electrolyte ajouté (en g p.100 cm ³) NaCl NH ₄ Cl		[η] unités C.C.S.	Masse moléculaire
Humate de sodium		25	370	H ₂ O	0	0	27	1834
	19	25	370	-	0	0	25	1707
	20	30	370	-	0	0	14	956
	21	40	370	-	0	0	19,4	1324
		40	370	-	0	0	19,2	1311
		40	420	-	0	0	19	1297
	22	25	370	-	0,5	0		
	23	25	370	-	1	0		750
	24	25	370	-	2	0		
	25	25	370	-	0	5	12,4	846
	26	40	370	-	0	5	12,4	846
Humate de sodium "FLUKA"	27	25	370	H ₂ O	0	0	5,5	375
	28	30	370	-	0	0	7	478
	29	40	370	-	0	0	5,4	368
Acide humique initial	30	25	370	D.M.F.	0	0	14,6	997 (sur 30 mesures)
Acide humique "FLUKA"		25	370	D.M.F.	0	0	9,8	669
		30	370	-	0	0	9,3	635
		40	370	-	0	0	9,3	635

- l'humate de sodium "FLUKA" dans diverses conditions de température (Diagramme n°3 courbes 26 - 27 à 29) ;
- l'acide humique initial (Beillard) (Courbe n°30)
- l'acide humique "FLUKA" obtenu par désorption des ions sodium à partir de l'humate correspondant.

Les courbes sont obtenues en plaçant en ordonnées la viscosité réduite de la suspension (exprimée en unités C.G.S.) et en abscisses la concentration (exprimée en g/cm³). La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est déterminée graphiquement comme étant la longueur du segment de droite compris entre l'origine des coordonnées et le point d'intersection de la courbe tracée avec l'axe des ordonnées.

a) Nous avons en premier lieu, calculé l'allongement des particules en prenant comme valeur de $[\eta]$: 14,6 Unités C.G.S., valeur obtenue avec l'acide humique initial (Courbe n°30) en suspension dans le D.M.F. à 25°C et sous 370 mm d'eau.

La relation de SADRON (équation (5) p.129) :

$$[\eta] = \frac{1}{d} \cdot A(p) \text{ nous donne alors avec } d = 1,40 \text{ (p. 29) :}$$

$$A(p) = [\eta] \cdot d = 14,6 \cdot 1,40 = 20,44$$

En se reportant à la courbe de SADRON (54), on voit que pour $A(p) = 20,44$, p est égal à 13,3, ce qui signifie que le rapport de la longueur d'une particule sur son épaisseur est voisin de 13,3 ; nous avons donc à faire à des particules très allongées ce qui semble très plausible si l'on se rapporte aux connaissances sur la structure de l'acide humique.

b) Calcul de la masse moléculaire de nos acides humiques

Avec des particules sphériques, on aurait,

$$p = 1 \text{ et } A(p) = 2,5 \text{ et}$$



viscosité réduite

Echelle 2 u C.G.S.

N° 23

DIAGRAMME N° 2

COURBES N°	22	avec	NaCl	0,5	g	p.100	cm3
23			NaCl	1	g	"	"
24			NaCl	1,5	g	"	"
25			NH ₄ Cl	5	g	"	"
26			NH ₄ Cl	5	g	"	"

N° 25 et 26

Etude de la viscosité de Na (Hm) en solution aqueuse sous une pression de 370 mm d'eau à 25° avec NaCl à 0,5-1 et 2 g p.100 cm3 et à 25 et 40° avec NH₄ Cl à 5 g p.100 cm3

Concentration de la solution en g par cm3

0,005 0,01 0,015

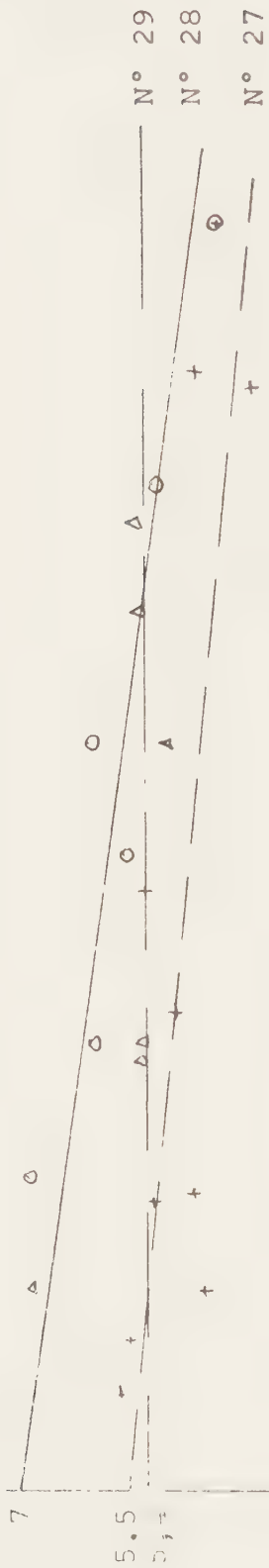
12,4
II

viscosité réduite

DIAGRAMME N° 3

COURBES N° 27 (à 25°)
N° 28 (à 30°)
N° 29 (à 40°)

Etude de la viscosité de la solution aqueuse sous une pression de 370 mm d'eau et aux températures de 25, 30 et 40°



Echelle I u C.G.S.

0,001 g par cm3

Concentration de la solution en g par cm3

0 0,005 0,01 0,015

Viscosité réduite

COURBE N° 30

Etude de la viscosité de H (Hm)
en suspension dans le D.M.F. à 25°
et sous une pression de 370 mm d'eau



Echelle | I u C.C.S.

0,001

Concentration de la suspension
en g par cm³

$$[\eta] = \frac{1}{d} \cdot A(p) = \frac{1}{1,4} \cdot 2,5 = 1,78$$

La relation d'EINSTEIN pour des particules sphériques est $n = 0,0025 V$ soit $n = 0,0025 \frac{M}{d} \cdot c$; en introduisant dans cette relation la viscosité intrinsèque, nous obtenons :

$$[\eta] = 0,0025 \frac{M}{d} \quad (6)$$

et nous trouvons dans ce cas, $[\eta] = 1,78$

Or notre nombre expérimental est 14,6. Donc la constante qui est de 0,0025 pour des particules sphériques est de :

$$\frac{0,0025 \cdot 14,6}{1,78} = 0,0205 \quad \text{pour des particules ayant une forme allongée analogue à celle de nos acides humiques.}$$

En plaçant les valeurs connues dans l'équation (6), nous avons :

$$14,6 = 0,0205 \cdot \frac{M}{1,4} \quad \text{et} \quad M = 997$$

Il est à signaler que STAUDINGER (in 44, 62) donnait une relation très voisine valable essentiellement pour de hauts polymères :

$$[\eta] = K_m M^\alpha$$

avec α voisin de 0,8 et K_m voisin de $2,5 \cdot 10^{-4}$.

Tous nos calculs de masse moléculaire sont conduits selon le même principe et nous nous contenterons seulement d'indiquer la masse moléculaire pour chaque acide humique sans développer le calcul.

c) Enfin, poursuivant nos calculs, nous avons essayé de déterminer approximativement quelles pouvaient être les dimensions des particules les plus fines, sachant que leur poids mo-

léculaire est voisin de 1000 (voir ci-dessus) et que le rapport de leur longueur sur leur épaisseur est voisin de 13,3.

Nous voyons dès maintenant que nous avons à faire à un type de particule très allongée, dont le volume semble être celui d'un ellipsoïde de révolution tournant autour de son grand axe.

Le volume de la particule ou plus exactement du "poids-équivalent" de notre particule serait donc de :

$$V = \frac{M}{d} = \frac{1000}{1,4} = 714 \text{ cm}^3$$

ce qui correspond à $714 \cdot 10^{24} \text{ \AA}^3$ pour la particule elle-même.

Si nous appelons a le demi-grand axe et b le demi-petit axe de la particule, elle-même assimilée à un ellipsoïde de révolution, son volume est :

$$V = \frac{4}{3} \pi a b^2$$

et en explicitant V, nous avons pour une seule particule :

$$\frac{714 \cdot 10^{24}}{6,02 \cdot 10^{23}} = \frac{4}{3} \pi a b^2$$

or nous avons d'autre part, $\frac{a}{b} = 13,3$; il nous est donc facile de connaître a et b et le calcul montre que $a = 36,84 \text{ \AA}$ et $b = 2,77 \text{ \AA}$. Ainsi, la particule aurait une longueur de : $73,68 \text{ \AA}$ et une épaisseur de : $5,54 \text{ \AA}$

En définitive, et en ce qui concerne l'humate de sodium, les calculs nous montrent que la suspension employée est formée de particules relativement peu condensées.

Il faut noter de plus que dans l'eau, les micelles d'humate de sodium sont gonflées et que ce gonflement diminue sen-

siblement avec la température : la masse moléculaire apparente qui avoisine 1700 à 25°C, n'est plus que de 1300 à 40°C (tableau n°7).

Enfin, lorsque l'on ajoute un électrolyte à la suspension, il y a une très nette diminution du gonflement des particules. Des essais systématiques nous ont confirmé que lorsque les micelles sont peu hydratées en particulier grâce à l'action d'un électrolyte, elles ont une masse moléculaire voisine de 800 (tableau n°7).

Quant à l'acide humique initial, nous l'avons déjà vu plus haut, la masse moléculaire calculée est voisine de 1000 ; on peut donc raisonnablement penser que notre acide humique et son sel de sodium lorsqu'il n'est pas gonflé, qu'il soit dans un solvant anhydre ou en présence d'un électrolyte, ont une masse moléculaire comprise entre 800 et 1000.

L'acide humique formolé étant très peu soluble dans le D.M.F., nous n'avons malheureusement pas pu obtenir de solution suffisamment concentrée pour déterminer sa masse moléculaire.

Enfin, des essais effectués avec l'acide humique synthétique "FLUKA" montrent que pour l'acide humique lui-même la masse moléculaire est de 650 alors que son sel de sodium semble formé de particules plus petites dont la masse moléculaire serait voisine de 370.

Ainsi, grâce à nos mesures de viscosité, nous avons pu déterminer une valeur approchée de la masse moléculaire d'une fraction de nos produits humiques. Les résultats sont voisins de ceux trouvés par de nombreux auteurs (in 39) qui ont utilisé également d'autres méthodes soit 800 à 1000.

De plus, les mêmes expériences, indiquent que l'allonge-

ment de nos particules est égal à 13,3 (le calcul montre qu'elles auraient une longueur voisine de $73,68 \text{ \AA}$ et une épaisseur égale à $5,75 \text{ \AA}$).

Ce dernier résultat nous semble également intéressant, nous allons en tirer parti dans la discussion générale des résultats exposés dans cette thèse.

--

DISCUSSION GENERALE

-:-

Nous avons employé des méthodes très variées, qui nous ont fourni des résultats parfois discordants. Ceci était à prévoir, car notre produit de départ est un produit naturel, formé de particules de tailles différentes, et qui peut se modifier légèrement avec le temps, ou bien sous l'influence des traitements que nous lui avons appliqués.

Nous cherchions à rendre compte de la capacité d'échange des cations qui est la propriété essentielle de notre acide humique. Nous espérons également trouver une représentation théorique, sans doute insuffisante, mais qui soit l'illustration de nos résultats, et puisse servir de base pour des recherches ultérieures.

Nous pouvons grouper la moyenne de nos résultats de la façon suivante.

Acide humique		Capacité d'échange totale	Action de la méthylation	Fonctions -OH	Fonctions -COOH
Masse moléculaire en		450 ± 50	450	250 ± 25	200 ± 25
		(Méthylation puis saponification)			
		403	-	208,3	194,7
		(Méthode de FUJII)			
		450	-	233	217
800 à 1000		(Action du chlorure de 3-5 dinitrobenzoyl)			
pour 100 g		450	-	246	204
		(Décarboxylation)			
				250 - 300	200
				(Conductimétrie)	
Acide humique en formolé		444	481,6	472	230
Masse moléculaire : impossible à déterminer par viscosimétrie		(Méthylation puis saponification)			
				400	200
				(conductimétrie)	

Les résultats obtenus avec H(Hm) nous permettent de penser que le substrat humique, de masse moléculaire voisine de 1000, contient :

- d'après nos essais de dessiccation, 30 g p.100 g d'eau partant entre 55 et 210°C, soit 16 moles d'eau que l'on doit considérer comme de l'eau d'hydratation et non pas d'imbibition ;

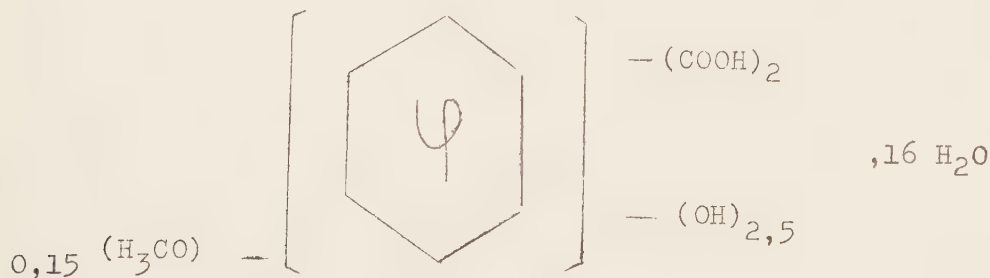
- 4,5 équivalents-g d'H échangeable se répartissant en 2,5 équivalents-g d'-OH et 2 équivalents-g de -COOH ;

- un taux de groupements méthoxyles très faibles correspondant à 0,15 équivalent-g pour 1000 g.

Enfin, le coefficient d'allongement des particules est voisin de 13. Bien entendu, notre acide humique doit comporter d'autres groupements fonctionnels, qui ne manifestent pas de propriétés échangeuses d'ions.

Nous ne voulons pas présumer de leur existence, bien qu'il soit probable que les divers cycles de l'acide humique soient réunis par des chaînes carbonées ou des ponts oxygène, liaisons qui allongent la chaîne polyphénolique et carboxylique.

Tout ceci nous conduit à représenter notre acide humique par le schéma :



Cette représentation a - t - elle une valeur réelle ? Nous espérons que des résultats ultérieurs le démontreront. Elle tient compte, en tout cas, de l'ensemble de nos travaux, et du taux de carbone trouvé par l'analyse centésimale (p. 32), soit environ 55 p.100.

Malgré le calcul des dimensions de la particule, c'est volontairement, que nous n'avons pas donné sa formule développée. En effet, les chaînes carbonées et les ponts oxygène pouvant relier les cycles sont inconnus, et les sites éventuels occupés par les molécules d'eau non déterminés. Il est regrettable, que notre produit ne donne pas de spectre de diffraction aux rayons X, qui pourrait nous aider à ce sujet.

Quant à l'acide humique formolé, il est surtout caractérisé par un excès de groupements -OH méthylables. Ce résultat n'a pu recevoir une interprétation valable, malgré tous nos efforts.

Avant de terminer cette discussion, il faut dire que nous ne sommes pas les seuls à trouver de tels résultats. En effet, récemment, WRIGHT et SCHNITZER (69), partant de tourbes américaines qu'ils extraient par des procédés différents des nôtres, obtiennent des acides humiques relativement voisins de ceux que nous venons d'étudier.

La composition élémentaire est sensiblement la même, l'acidité totale est supérieure à celle que nous avons trouvée (560 à 660 mEq-g p.100 g) mais elle est due à 290 - 350 mEq-g de fonctions -OH et à 210 - 370 mEq-g de fonctions -COOH p.100 g.

CONCLUSIONS GENERALES

-:-

A la suite des travaux de CHERVET et COULOMB (9) d'une part, qui avaient mis en évidence des gîtes uranifères où l'uranium est disséminé uniquement dans la couche de terre arable, et de MARTIN (39) d'autre part, qui étudie la fixation des cations sur les acides humiques, nous avons entrepris, de rechercher et de doser les groupements fonctionnels contenus dans l'acide humique qui participent à l'échange ionique.

De plus, nous avons cherché à apprécier l'ordre de grandeur de la masse moléculaire de nos acides humiques.

Première partie : "Caractères et obtention des acides humiques ayant servi à nos recherches"

L'étude bibliographique des substances humiques à caractère acide nous montre que la littérature est extrêmement riche en publications sur ce sujet. Malheureusement, des nombreux résultats souvent discordants, il ressort, surtout que ce problème est complexe car il est lié à la disparité des sources naturelles et à la diversité des moyens d'extraction.

Sans prendre position à ce sujet, nous avons essayé de donner une idée de ce que l'on entend aujourd'hui par acide humique. Nous pouvons les définir comme des substances colloïdales insolubles en milieu acide, solubles dans les solutions sodiques ou ammoniacales avec lesquelles ils forment des sels, les cations ainsi fixés étant ensuite échangeables contre d'autres.

Les très nombreuses hypothèses concernant leur structure et leur mode de formation montrent que les chercheurs malgré les résultats obtenus n'ont pas encore pu trouver un terrain d'entente sur cette question.

En ce qui nous concerne, nous pouvons être sûrs qu'en employant toujours la même matière première et le même procédé d'extraction, notre "acide humique" constitue une entité chimique reproductible, caractérisée aussi bien par l'analyse élémentaire (teneur en C, H, N, S constante) que par une capacité d'échange ionique pratiquement toujours égale à 450 mEq-g pour 100 g de produit séché à 55°C.

Le procédé d'extraction que nous employons, comprend 3 traitements par une liqueur alcaline, suivis d'une précipitation par un acide minéral. L'élimination des matières bitumineuses solubles dans les solvants organiques s'est révélée inutile. Finalement, une purification poussée est effectuée par électrodialyse.

Nous obtenons ainsi un acide humique se présentant sous forme d'une poudre brun-noirâtre insoluble dans l'eau, relativement stable à la chaleur (puisque'il conserve toutes ses propriétés après un chauffage prolongé à 110°C) et dont la propriété principale est de donner des sels solubles dans l'eau avec les hydroxydes alcalins, insolubles dans l'eau avec les hydroxydes alcalino-terreux.

Enfin, pas plus que MARTIN (39), nous n'avons pu caractériser de fixation ni d'échange des anions.

Deuxième partie : "Recherche et dosage des fonctions actives dans l'échange ionique"

I°- Nous avons cherché à individualiser et à doser les fonctions -COOH et -OH qui permettent le pouvoir de fixation

des cations que possède notre acide humique. Cette étude a été effectuée par des méthodes chimiques et physico-chimiques.

Parmi les méthodes purement chimiques, la détermination de l'indice de méthoxyle avant et après méthylation combinée à une saponification ,

- la méthode de FUJII (21), simple et rapide, consistant à faire agir la potasse puis le dioxyde de carbone,
- enfin la détermination de la capacité d'échange cationique avant et après décarboxylation sous l'action combinée de la chaleur et de divers catalyseurs nous permettent à la fois la détermination des fonctions carboxyliques et hydroxyles phénoliques.
- Enfin, la méthode de ROBINSON et coll. (52) utilisant le chlorure de 3-5 dinitrobenzoyle, nous fournit les seules fonctions hydroxyles phénoliques.

2°- Les méthodes physico-chimiques, dosages potentiométriques en milieu non aqueux et dosages conductimétriques, ont constitué pour nous aussi bien des vérifications des méthodes chimiques que des tentatives de détermination directe des fonctions de l'acide humique actives dans l'échange ionique.

3°- Les résultats des méthodes chimiques font apparaître la différence essentielle qui existe entre les acides humiques simples et les acides humiques ayant subi l'action du méthanal afin de rendre leurs sels de métaux alcalins insolubles dans l'eau. Avec les premiers, la détermination de l'indice de méthoxyle après méthylation puis saponification, nous fournit 250 ± 25 mEq-g p.100 g de fonctions -OH et 200 ± 25 mEq-g p.100 g de fonctions -COOH.

Ces dernières peuvent fixer 170 mEq-g d'ions uranyle p.100 g de produit séché à 55°C.

La capacité totale d'échange calculée est alors de 443 à 450 ± 50 mEq-g p.100 g alors qu'expérimentalement, la méthode de GLAESER (27) nous fournit une valeur de 450 ± 50 mEq-g p.100 g.

La méthode de FUJII conduit, elle, à des résultats systématiquement plus faibles : 208,3 mEq-g de fonctions -OH et 194 mEq-g p.100 g de fonctions -COOH avec une capacité d'échange totale de 403 mEq-g p.100 g de produit séché à 55°C.

Les essais de décarboxylation fournissent un produit ayant une capacité d'échange de 246 mEq-g p.100 g et qui correspond aux seules fonctions -OH. Par différence avec la capacité totale d'échange déterminée par la méthode de GLAESER (450 ± 50 mEq-g p.100 g) nous avons : $450 - 246 = 204$ mEq-g p.100 g de fonctions -COOH.

Enfin, la méthode de ROBINSON et coll., qui n'intervient que sur les seules fonctions -OH nous donne 233 mEq-g p.100 g de produit séché à 55°C.

Quant à l'acide humique formolé, il se différencie nettement de H(Hm) initial : il contiendrait un taux de fonctions -COOH voisin de celui de H(Hm) initial, soit 230 mEq-g, mais la méthylation, suivie d'une saponification, semble montrer que les fonctions -OH sont en proportion beaucoup plus grande, avoisinant la capacité totale de fixation cationique.

En ce qui concerne les méthodes physico-chimiques, seuls les dosages conductimétriques nous ont fourni des résultats valables, et rapides, mais moins précis que ceux des méthodes chimiques : 250 à 300 mEq-g de fonctions -OH et 200 à 250 mEq-g p.100 g de fonctions -COOH. Cependant, H(Hmf), fournit des résultats fortement erronés par excès, alors que H(Hm) méthylé donne des valeurs difficiles à interpréter, qui corres-

pondent assez bien à celles que l'on trouve avec l'acide humique initial.

Pour conclure, on peut vraisemblablement penser que pour 450 mEq-g de fonctions présentant un H échangeable, notre acide humique possède 250 mEq-g p.100 g d'ions H phénoliques et 200 mEq-g p.100 g d'ions H carboxyliques.

Troisième partie : "Etude de la masse moléculaire de nos acides humiques"

Nous n'avons pas voulu déterminer une valeur présentant une précision rigoureuse, mais seulement donner un ordre de grandeur qui puisse nous permettre à la fois de nous repérer dans la vaste échelle des masses moléculaires, que les auteurs attribuent aux acides humiques, et proposer une ébauche de formule théorique pour notre acide humique extrait de la tourbière du Beillard.

Nous avons adopté dans ce but, la méthode viscosimétrique car elle est simple, relativement rapide, et a été étudiée en détails à propos des produits colloïdaux.

Il faut noter par ailleurs que nos essais ont porté sur les particules les plus fines de nos acides humiques extraits de la tourbière du Beillard. Nous trouvons pour ces particules une masse moléculaire voisine de 1000, et un allongement de 13,3. Enfin, si nous assimilons notre acide humique à un ellipsoïde de révolution, le calcul nous fournit pour la longueur et l'épaisseur les valeurs de 73,68 et 5,75 Å.

Ainsi, grâce à ces chiffres, nous voyons que les particules les plus fines de notre acide humique sont relativement légères, peu polymérisées (la condensation en cycles étant voisine de 7) contrairement à des chiffres donnés par certains

auteurs (in 39).

Nous avons donc atteint en partie le but que nous nous étions fixé : déterminer les groupements fonctionnels de l'acide humique actifs dans l'échange des cations, et élaborer une ébauche de représentation théorique de nos acides humiques.

Il est probable que ce résultat ne peut valablement constituer qu'une hypothèse de travail : si nous avons pu résoudre certains problèmes au cours de ce travail, nous en avons soulevé d'autres dont le plus important semble être l'action combinée de la méthylation et de la saponification sur notre acide humique formolé.

BIBLIOGRAPHIE

-:-

- 1 - ARITA (S.), TAKESHITA (K.), KATO (T.) - (En japonais) Détermination des groupes acides de l'acide humique régénéré par titrage potentiométrique en milieu non aqueux.
J. Chem. Soc. Jap. Industr. Chem. Sect., (1961), 64 n°1, 192-6.
- 2 - BLOCH (J.M.) - Sur quelques propriétés chimiques et physiques de la montmorillonite.
Thèse Sc. Nancy, 1950.
- 3 - BRANCHE (C.), CALIFET (Y.), DEBYSER (J.), SCEMAMA (C.)
Observations géologiques et géochimiques sur le bassin permien uranifère de Lodève.
Congr. Int. Géochim. Org., Rueil-Malmaison (I.F.P.), sept. 1964.
- 4 - BRAUNS (F.E.), BRAUNS (D.A.) - The chemistry of lignin -
Academic Press, New-York and London, 1960.
- 5 - BREGER (I.A.) - Organic Geochemistry - Pergamon Press,
Oxford, London, New-York, Paris, 1963.
- 6 - BURGESS (A.) - The nature and distribution of humic acid -
Scientif. Proceed. Royal Dublin Soc. (1960), vol.I,
n°4 - 53-8.
- 7 - CANBACK (T.) - in "DOMANGE" - Thèse Pharm. Nancy, 1961.
Farm. Revy. (1949), 48, 153-217-234-249.

- 8 - CHATTERJEE (B.), BOSE (S.) - in Réf. (I) - J.Colloid. Sci. (1952), 7, 44.
- 9 - CHERVET (J.), COULOMB (R.) - Comportement géochimique de l'uranium dans le cycle d'altération - 2e Conférence sur l'utilisation pacifique de l'Energie Atomique, Genève, 1958, 15/P/1250.
- 10 - DEUEL (H.), DUBACH (P.) - (En allemand) - Décarboxylation des substances organiques du sol. Helv. Chim. Acta (1958), 41, n°5, 1310.
- 11 - DEUEL (H.), DUBACH (P.), MEHTA (N.C.) - Decarboxylation of uronic acids and soil humic substances. Scientif. Proceed. Royal Dublin Soc. (1960), vol.1, n°4, 115.
- 12 - van DIJK (H.) - Electrometric titration of humic acids. Scientif. Proceed. Royal Dublin Soc. (1960), vol.1, n°4, 163-76.
- 13 - van DIJK (H.) - (En hollandais) - Analyse des fonctions acides de l'acide humique par titrage électrométrique. Chem. Weekbl., Nederl. (1962), 34 (58), 426-7.
- 14 - DONNET (J.B.) - Contribution à l'étude des dimensions des macromolécules rigides. Thèse Sc. Strasbourg, 1952.
- 15 - DRYHURST (G.) - Analyse pour l'industrie. Détermination des groupes hydroxyles organiques I - Industr. Chemist. GB. (1964), 40, n°1, 41.
- 16 - DUBACH (P.) - in 10 : Dekarboxylierung der organischen Substanz des Bodens - Thesis, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich, 1958.

- 17 - DUCHAUFOUR (Ph.) - Précis de pédologie, Paris, Masson, 1960.
- 18 - DUCHAUFOUR (Ph.) - in 39 : Pédologie, tableaux - Nancy, Ecole Nationale Supérieure des Eaux et Forêts, 1956.
- 19 - FLAIG (W.) - La chimie des substances organiques du sol et leurs réactions physiologiques.
C.R. de la IIe et IVe Commission de l'Assoc.intern. science du sol, vol.2, II-45, Hambourg, 1958.
- 20 - FRITZ (J.S.), SCHENK (G.H.) - Acétylation des groupes hydroxy-
xyles organiques catalysée par les acides.
Anal. Chem. (1959), n°II, 31, 1808.
- 21 - FUJII (S.) - (En japonais) Spectres d'absorption infrarouge de l'acide humique tel quel et traité par les alcalis.
J. Fuel. Soc. Jap. (1959), 38, n°4, 267-73.
- 22 - GANZ (E.) - Contribution à l'étude de la structure des acides humiques naturels.
Thèse Sc. Paris, 1944.
- 23 - GAUTHIER (M.) - Contribution à la géochimie de l'uranium des roches sédimentaires et en particulier des schistes carbonifères.
Bull. Serv. Carte Géol. Als.Lorr. 14, fasc.4, 179-208, Strasbourg, 1961.
- 24 - GAUTHIER (M.) - Contribution à la géochimie de l'uranium des roches sédimentaires et en particulier des schistes carbonifères.
Thèse Sc. Strasbourg, 1962.
- 25 - GENUNG (L.B.), GAGE (I.L.) - Calcul de la viscosité intrinsèque par l'équation de Baker-Philippoff.
Anal. Chem. (1962), 34, n°4, 549.

- 26 - GILLAM (W.S.) - A study on the chemical nature of humic acid - Soil Sc. U.S.A. (1940), 49, n°6, 433-53.
- 27 - GLAESER (R.) - Complexe organo argileux et rôle des cations échangeables.
Thèse Sc. Paris, 1953.
- 28 - GRIMBERT (A.), CARLIER (A.) - in 24 : Les schistes uranifères du versant des Vosges moyennes, le lambeau houillier du Schaentzel près de Saint-Hippolyte - Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., (1957), 9, n°2, 43.
- 29 - HARLOW (G.A.), WYLD (G.E.A.) - Solutions titrantes non aqueuses d'ammonium quaternaires.
Anal. Chem. (1962), 34, n°1, 172.
- 30 - JACQUIN (F.) - Contribution à l'étude des processus de formation et d'évolution de divers composés humiques.
Thèse Sc. Nancy, 1963.
- 31 - KATZ (M.), GLENN (R.A.) - in I - Anal. Chem. (1952), 24, 1157.
- 32 - KORNFIELD (J.A.) - Biogeochemistry of vanadium in coaly shales. Congr. Int. Géochim. Org., Rueil-Malmaison (I.F.P.) sept. 1964.
- 33 - LAFFITTE (P.), BRUSSET (H.) - Les gaz inertes, l'hydrogène, les halogènes. Paris, Masson, 1955.
- 34 - LAVOLLAY (J.) - Le magnésium dans les terres arables.
Actu. Scient. et Industr. (1936), p.421.
- 35 - LI (N.C.), WESTFALL (W.M.), LINDENBAUM (A.), WHITE (J.M.), SCHUBERT (J.) - Complexes de ^{54}Mn , ^{233}U , et ^{60}Co de quelques acides organiques.
J. Amer. Chem. Soc. (1957), 79, n°22, 5864.

- 36 - LINGANE (J.J.) - Electroanalytical chemistry.
Interscience Publishers, New-York, London, 1953.
- 37 - LYNCH (B.M.), BROOKS (J.D.), DURIE (R.A.), STERNHELL (S.)
Chemistry of humic acids formed by alkali treatment
of brown coals.
Scientif. Proceed. Royal Dublin Soc. (1960), vol.I,
n°4, 123-31.
- 38 - MARTIN (J.A.) - Application de la méthode de potentiométrie
en milieu non aqueux à quelques dosages simples.
Bull. Soc. Pharm. Nancy (1962), n°55.
- 39 - MARTIN (J.A.) - Fixation et transport de l'uranium par
les substances humiques.
Thèse Sc. Nancy, 1962.
- 40 - MARTIN (J.A.) - Répartition de l'uranium entre les parties
organiques et minérales d'un schiste uranifère.
Bull. Soc. Chim. Fr. (1962), p.1979.
- 41 - MARPLE (L.W.), FRITZ (J.S.) - Etudes potentiométriques
du titrage d'acides faibles par l'hydroxyde de
tétrabutyl ammonium.
Amer. Chem. Soc. Abstr. Papers (1961), n°140,18.
- 42 - MESNARD (P.) - L'acétylation de la fonction hydroxyle,
ses applications analytiques. Mises au point de
chim. pure et appl. et d'analyse bromat. (1956),
4e série, p.57.
- 43 - MEYER (W.) - Die Bestimmung funktioneller Gruppen an
Huminsubstanzen aus Bôdens.
Prom. Arb. Dokt. Techn. Wissensch. Hochschule,
Zürich, 1962.

- 44 - MOSS (M.L.), ELLIOTT (J.H.), HALL (R.T.)
in Réf. I- Anal. Chem. (1948), 20, 784.
- 45 - PASCAL (P.) - Chimie générale. L'individu physico-chimique, 3, Paris, Masson, 1951.
- 46 - PELLERIN (F.), DEMAY (D.) - Déterminations protométriques dans l'acide acétique et le diméthylformamide. Electrodes. Ann. Pharm. Fr. (1962), 20, 9-10, 661.
- 47 - PESEZ (M.), POIRIER (P.) - Méthodes et réactions de l'analyse organique.
Paris, Masson, 1952.
- 48 - PHARMACOPEE FRANCAISE - 7e éd., Paris, 1949.
- 49 - POCHON (J.), de BARJAC (H.) - in Réf.39 - Traité de microbiologie des sols. Paris, Dunod, 1958.
- 50 - PORTER (C.C.) - in "DOMANGE - Thèse Pharm. Nancy, 1961" - Anal. Chem. (1955), 27, 805.
- 51 - REYNOLDS (C.A.), LITTLE (J.), PATTENGILL (M.)
Potentiometric titration of acids in N - N diméthyl-fatty amids.
Anal. Chem. (1963), 35, n°8, 973-6.
- 52 - ROBINSON (W.T.), CUNDIFF (R.H.), MARKUNAS (P.C.)
Dosage rapide des hydroxyles organiques par le chlorure de 3 - 5 dinitrobenzoyle.
Anal. Chem. (1961), 33, n°8, 1030-4.
- 53 - ROY (M.M.) - in Réf.1 - Kolloid.Z. - (1957), 153, 174.
- 54 - SADRON (Ch.) - Mesures des dimensions des particules en solution par les méthodes physico-chimiques.
Groupe français des argiles.
C.R. Réunion 16 - 12 - 1949, p.1 - 19N.

- 55 - SCHENK (G.H.), FRITZ (J.) - Acétylation par catalyse acide.
Dosage des phénols des thiols, des amines et des
mélanges. Anal. Chem. (1960), 32, n°8, 987.
- 56 - SCHENK (G.H.), SANTIAGO (M.), SHUBERT (W.) -
Microdosage des groupes hydroxyles par acétylation
catalysée par un acide - in "9th Anachem Conf. Détroit,
Mich., 1961.
- 57 - SCHENK (G.H.), WINES (P.), MOJZIS (C.) - A study of base-
catalysed and salt - catalysed acetylation of
hydroxyle groups.
Anal. Chem. (1964), 36, n°4, 914.
- 58 - SIESKIND (O.) - Contribution à l'étude des interactions
argile-matière organique : adsorption des acides
aminés par la montmorillonite.
Thèse SC. Strasbourg, 1963.
- 59 - SOUCHAY (P.) - Polyanions et polycations.
Paris, Gauthier-Villars, 1963.
- 60 - STEELINK (C.), BERRY (J.W.), HO AMMIN, NORDBY (H.E.)
Alkaline degradation products of soil humic acid.
Scientif. Proceed. Royal Dublin Soc. (1960), vol.1,
n°4, 59-67.
- 61 - SWABY (R.J.); LADD (J.M.) - Nature chimique, résistance
microbiologique et origine de l'humus du sol.
In "Internat. Soc. Soil Sci. Trans. Palmerston North,
N. Zeal, 1962".
- 62 - TANFORD (C.) - Physical chemistry of macromolecules.
New-York, London, Wiley & son Publishers, 1961.
- 63 - TEZE (M.), SCHAAL (R.) - Etude des propriétés acido-
basiques du diméthylformamide.
Bull. Soc. Chim. Fr. (1962), n°7, 1372.

- 64 - UBBELHODE (L.) - Hand. Chem. Techn. der Ole und Fette -
Leipzig, 1908.
- 65 - VALLET (G.) - Thèse Sc. Strasbourg, 1952.
- 66 - VISSER (S.A.) - A physico-chemical study of the
properties of humic acids and their changes during
humification.
The journal of Soil Science (1964), 15 (2), 202.
- 67 - WELTE (E.), NIEMANN (A.), ZIECHMANN (W.)
Humic acid II. Molecular and equivalent weights.
Naturwiss. (1954), 41, 334.
- 68 - WELTE (E.), SCHATZ (M.), ZIECHMANN (W.)
Sur la synthèse des acides humiques.
Naturwiss. (1954), 41, 213.
- 69 - WRIGHT (J.R.), SCHNITZER (M.) - Oxygen containing
functionnal groups in the organic matter of the
Ao and Bh horizon of a podzol.
7th intern. Congress of Soil Sc., Madison, Wisc.,
U.S.A., 1960.
- 70 - Van der WYK (A.), MEYER (K.H.) - Méthode de précision
pour la mesure de la viscosité de solutions de
substances organiques.
J. Ch. physique (1935), 32, 549.

